

SÉRIE A, N° 741.

N° D'ORDRE :
1511.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L. RIÉTY.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE PRODUITE
PAR L'ÉCOULEMENT DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES
DANS DES TUBES CAPILLAIRES, ET SUR LA DIFFÉRENCE
DE POTENTIEL AU CONTACT VERRE-ÉLECTROLYTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 18 juin 1913, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président*
BOUTY, } *Examineurs*
BLAISE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913

SÉRIE A, N° 741.

N° D'ORDRE :
1511.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L. RIÉTY.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE PRODUITE
PAR L'ÉCOULEMENT DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES
DANS DES TUBES CAPILLAIRES, ET SUR LA DIFFÉRENCE
DE POTENTIEL AU CONTACT VERRE-ÉLECTROLYTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 18 juin 1913, devant la Commission d'Examen.



MM. LIPPMANN, *Président*
BOUTY, } *Examineurs*
BLAISE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen	P. APPELL, Professeur ..	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Doyen honoraire	G. DARBOUX	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	{ CH. WOLF. J. RIBAN.	
	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	KÉNIGS	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie.
	PAINLEVÉ	Mécanique rationnelle.
Professeurs	HAUG	Géologie.
	HOUSSAY	Zoologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
	CAULLERY	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie.
	Émile BOREL	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	G. PRUVOT	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT	Botanique.
	H. ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD	Mathématiques générales.
	N	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N	Histologie.
	PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HEROUARD	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs adjoints ...	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	COTTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL	Pétrographie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR R. BLONDLOT.

Hommage de reconnaissance
et de vive admiration.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551424_0074

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LA FORCE ÉLECTROMOTRICE

PRODUITE PAR

L'ÉCOULEMENT DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES
DANS DES TUBES CAPILLAIRES,
ET SUR LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL AU CONTACT
VERRE-ÉLECTROLYTE.

INTRODUCTION.

En 1859, Quincke ⁽¹⁾ découvrit que l'écoulement d'un liquide à travers une cloison poreuse produit entre les masses de liquide situées de part et d'autre de la cloison une différence de potentiel. Cette différence de potentiel est proportionnelle à la différence de pression qui produit l'écoulement et indépendante de l'épaisseur et de la surface de la cloison poreuse; mais elle dépend de la nature du liquide et de la cloison.

La différence de potentiel de filtration atteint de grandes valeurs; la filtration de l'eau sur du sable sous une pression de 1^{atm} , par exemple, produit une force électromotrice de plus de 6 volts ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Pogg. ann.*, t. CVII, 1859, p. 12; t. CX, 1860, p. 38.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. CXIII, 1861, p. 568.

En 1872, Zöllner ⁽¹⁾ montra que le même phénomène se produit lors de l'écoulement d'un liquide dans un tube capillaire. De 1877 à 1880 de nombreux expérimentateurs, Haga, Dorn, Clark, Elster, Edlund l'ont étudié ⁽²⁾. La différence de potentiel a été mesurée :

1^o Lorsque l'écoulement du liquide dans le tube capillaire se fait suivant la loi de Poiseuille;

2^o Lorsqu'il ne satisfait pas à cette loi.

Dans le premier cas, Dorn ⁽³⁾ trouve que la force électromotrice est indépendante de la section et de la longueur du tube, qu'elle est proportionnelle à la différence de pression entre les deux extrémités du tube.

Dans le deuxième cas, la proportionnalité à la pression n'existe plus et Dorn donne une loi empirique valable seulement pour les diamètres des tubes qu'il a utilisés.

Il a été établi par Haga ⁽⁴⁾, Clark ⁽⁵⁾, Dorn ⁽⁶⁾, que la nature de la paroi du tube a une influence considérable sur la force électromotrice de filtration.

Quincke ⁽⁷⁾ fut le premier à attribuer la force électromotrice de filtration à l'électrisation de contact du liquide et du diaphragme.

Helmholtz ⁽⁸⁾ précisa l'idée de Quincke. Lorsque le liquide et la paroi sont en équilibre électrique, il se forme à la surface de séparation une couche double électrique d'épaisseur extrêmement faible, mais finie. La partie de cette couche double qui se trouve du côté du liquide est entraînée par le mouvement de celui-ci jusqu'au vase

⁽¹⁾ *Ibid.*, t. CXLVIII, 1873, p. 640.

⁽²⁾ Voir l'article de M. Gouré de Villemontée (*Eclairage électrique*, t. VIII, 1896, p. 491).

⁽³⁾ *Ann. Wied.*, t. IX, 1880.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, nouvelle série, t. II, 1877.

⁽⁵⁾ *Ibid.*, nouvelle série, t. II, 1877.

⁽⁶⁾ *Ibid.*, t. V, 1878, p. 39.

⁽⁷⁾ *Ann. d. Phys. u. Chem.*, t. CXIII, 1861.

⁽⁸⁾ *Ann. Wied.*, t. VII, 1879, p. 351.

dans lequel se fait l'écoulement. Ce courant de convection produit entre les deux extrémités du tube une différence de potentiel. Celle-ci provoque dans le liquide contenu dans le tube un courant de conduction; un état permanent s'établit pour lequel ce courant a une intensité égale à celle du courant de convection. La différence de potentiel entre les extrémités du tube capillaire est alors égale au produit de la résistance de la colonne liquide par l'intensité du courant de retour. La traduction analytique de cette hypothèse conduisit Helmholtz à une relation entre la différence de potentiel qui correspond à ce régime permanent, la viscosité, la conductivité du liquide, et la différence de potentiel au contact du liquide et de la paroi.

Considérons un liquide conducteur remplissant un tube cylindrique isolant. Soit u la vitesse du liquide parallèle à l'axe du tube. La paroi étant mouillée, la couche de liquide immédiatement au contact de la paroi reste immobile, et l'on peut poser avec Helmholtz, comme valeur de la vitesse u à la distance n de la paroi $\frac{\partial u}{\partial n} n$. Soient ρ la densité électrique à une distance n de la paroi, et (ds, dn) un élément de section droite du tube, limité par deux normales à la paroi et deux arcs de courbe parallèles au contour de la section droite; la quantité d'électricité qui traverse cet élément par unité de temps est

$$\rho \frac{\partial u}{\partial n} n ds dn.$$

Soit V le potentiel électrique au centre de l'élément, la densité ρ est égale à

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2 V}{\partial n^2}.$$

L'expression précédente s'écrit alors

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2 V}{\partial n^2} n dn \frac{\partial u}{\partial n} ds.$$

La quantité d'électricité entraînée par le fluide, par unité de temps, dans la section toute entière du tube est alors égale à

$$-\frac{1}{4\pi} \int \int \frac{\partial^2 V}{\partial n^2} n \, dn \frac{\partial u}{\partial n} \, ds.$$

Intégrons d'abord par rapport à n

$$-\frac{1}{4\pi} \int \frac{\partial^2 V}{\partial n^2} n \, dn = \frac{1}{4\pi} (V_1 - V_0),$$

V_0 étant le potentiel du liquide contre la paroi, V_1 le potentiel au milieu du tube où ρ est nul, car l'épaisseur de la couche double est négligeable vis-à-vis des dimensions linéaires de la section droite.

Si l'écoulement se fait suivant la loi de Poiseuille, la deuxième intégrale $\int \frac{\partial u}{\partial n} \, ds$ est égale à $\frac{PS}{\eta L}$, où P représente la différence de pression, η le coefficient de frottement du liquide, L la longueur, S la section du tube.

La quantité d'électricité entraînée par seconde à travers la section entière du tube est donc

$$\frac{(V_1 - V_0) PS}{4\pi\eta L},$$

c'est aussi l'intensité du courant de conduction qui circule en sens inverse.

Soient donc E la différence de potentiel entre les extrémités du tube, λ la conductivité du liquide, on a

$$E = \frac{L(V_1 - V_0) PS}{\lambda S 4\pi\eta L}$$

ou encore

$$E = \frac{P(V_1 - V_0)}{4\pi\eta\lambda} = \frac{P\varepsilon}{4\pi\eta\lambda},$$

en posant

$$\varepsilon = V_1 - V_0,$$

et les dimensions du tube ne figurent plus dans la formule.

E qu'on appelle la force électromotrice de filtration est proportionnelle à la pression sous laquelle le liquide s'écoule dans le tube, et le rapport $\frac{E}{P}$ dépend seulement du liquide; la longueur du tube, la grandeur et la forme de sa section n'interviennent pas.

Pour un système de canaux capillaires, comme il s'en trouve dans les parois de terre poreuse par exemple, E est indépendant de l'épaisseur, de la surface, de la porosité de la plaque.

Ce sont là précisément les lois découvertes expérimentalement. On voit de plus que E est inversement proportionnel à la conductivité et à la viscosité du liquide. Enfin l'équation précédente donne un moyen d'atteindre la valeur de la différence de potentiel ε au contact du liquide et du verre.

Vérifications de la théorie. — La formule précédente peut être écrite

$$\frac{E}{P} \eta \lambda = \frac{1}{4\pi} \varepsilon.$$

Le premier membre renferme des termes accessibles à l'expérience. Le deuxième membre est le moment électrique de la couche double. Soit M ce moment

$$M = \frac{\varepsilon}{4\pi} = \frac{E}{P} \eta \lambda.$$

D'après cette relation, pour un liquide et une paroi donnés, la force électromotrice de filtration doit être proportionnelle à la différence de pression qui produit l'écoulement, si le moment M reste constant.

Dorn ⁽¹⁾ a repris la vérification de la théorie sous cette forme. Il a constaté que la proportionnalité entre la force

(¹) *Ann. Wied.*, t. IX, 1880.

électromotrice et la pression existe, pour des pressions inférieures à 1^{atm} . Il a fait deux séries d'expériences sur l'eau, et a trouvé environ 4 Daniells, comme valeur de ϵ .

M. Oettinger ⁽¹⁾ a vérifié la proportionnalité entre E et P dans le cas de l'eau, à laquelle il ajoutait $\frac{1}{2000}$ de molécule-gramme de chlorure de potassium pour lui donner une conductivité bien définie. Les pressions étaient comprises entre 20^{cm} et 60^{cm} de mercure. Il a aussi étudié l'influence de la viscosité en ajoutant, à l'eau distillée, du sucre ordinaire.

M. Grumbach ⁽²⁾ a établi la constance du moment M pour une solution aqueuse de chlorure de potassium au $\frac{1}{1000}$.

La formule d'Helmholtz n'a de valeur que pour les conditions dans lesquelles elle a été établie, à savoir celles qui sont réalisées dans les expériences de Poiseuille. Si l'on s'en écarte, les écarts deviennent très grands comme l'ont constaté Dorn ⁽³⁾, puis Cameron et Oettinger ⁽⁴⁾.

Helmholtz suppose que le liquide adhère complètement à la paroi. Lamb ⁽⁵⁾, au contraire, admet qu'il se produit un glissement très faible à la paroi, mais cette hypothèse n'a pu être vérifiée expérimentalement.

La constance du moment électrique M étant admise, sa détermination donne la valeur de la différence de potentiel au contact du liquide et du solide étudiés. L'étude des forces électromotrices de filtration permet donc d'atteindre la différence électrique entre le verre et un liquide.

M. Grumbach ⁽⁶⁾ a étudié l'influence sur cette diffé-

(¹) *Phys. Zeitsch.*, t. XIII, 1912, p. 270.

(²) *Thèse* Paris, 1911.

(³) *Ann. Wied.*, t. IX, 1880, p. 543-550.

(⁴) *Phil. Mag.*, t. XVIII, 1909, p. 586.

(⁵) *Ibid.*, 5^e série, t. XXV, 1888, p. 52.

(⁶) *Thèse*, Paris, 1911.

rence électrique, de corps solubles non conducteurs (alcools méthylique, éthylique, isobutylique, phénol). Il ajoutait ces corps à une solution renfermant environ $\frac{1}{1000}$ de molécule-gramme de chlorure de potassium dans l'eau, pour donner à cette dernière une conductivité définie. Il a montré que le moment de la couche double diminue lorsque la concentration du corps organique augmente.

Lorsque l'on veut expérimenter sur des solutions d'électrolytes dont la concentration dépasse un millième environ, les différences de potentiel à mesurer deviennent très faibles, à cause de la grande conductivité des liquides, et les expériences à faible pression faites jusqu'ici n'ont point donné de résultats. Ainsi MM. Cameron et Oettinger ⁽¹⁾ ont cherché à mesurer les forces électromotrices de filtration de solutions aqueuses d'acides chlorhydrique et acétique, d'ammoniaque, de potasse sous des pressions ne dépassant pas 1^{atm},5; ils n'ont pu étudier que des solutions très diluées de concentrations comprises entre $\frac{1}{5000}$ et $\frac{1}{1250}$.

M. Gouré de Villemontée ⁽²⁾ s'est servi de solutions de sulfate de cuivre, de sulfates de zinc et de nickel renfermant 10^g de sel dans un litre d'eau distillée. La plus forte pression employée était de 3^{atm}, aussi n'a-t-il pas observé de force électromotrice de filtration appréciable.

En 1883, lors de leurs recherches relatives à l'influence de la pression sur la force électromotrice des piles, Bichat et Blondlot ayant fait écouler dans un tube capillaire, sous une pression de 100^{atm}, une solution de sulfate de cuivre, observèrent entre les masses liquides situées aux extrémités du tube une assez grande différence de potentiel.

(1) *Phil. Mag.*, t. XVIII, 1909, p. 586.

(2) *Eclair. électr.*, t. VIII, 1896, p. 585.

Sur le conseil de M. Blondlot, j'ai repris cette ancienne expérience de force électromotrice de filtration. L'emploi de pressions élevées m'a permis de faire des mesures relatives à des solutions concentrées. Les forces électromotrices sont alors mesurables avec précision et les expériences fournissent des indications relatives à l'électrisation de contact du verre et des solutions aqueuses d'électrolytes.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de M. Gutton, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy. J'adresse à M. Blondlot et à M. Gutton l'expression de ma plus vive reconnaissance. Je remercie également mon ami M. Reboul, professeur-adjoint à la même Faculté, pour ses nombreux conseils et l'intérêt affectueux avec lequel il a suivi mes efforts.

Le premier Chapitre comprend l'exposé des méthodes de mesure, et la disposition des expériences.

Le deuxième Chapitre contient les résultats expérimentaux.

Enfin, dans le troisième Chapitre, j'essayerai d'interpréter ces résultats dans les diverses théories actuelles.

CHAPITRE I.

Méthodes de mesure.

D'après la formule d'Helmholtz

$$M = \frac{E}{P} \eta \lambda,$$

le moment relatif à un liquide et à une paroi donnés dépend : 1° de la différence de potentiel E produite par l'écoulement du fluide sous la pression P ; 2° de la conductivité λ ; 3° de la viscosité η du liquide.

I. — MESURES DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DE FILTRATION.

Pour obtenir par l'écoulement des solutions aqueuses d'électrolytes, et dans de grandes limites de concentration, des forces électromotrices mesurables avec précision, il faut produire l'écoulement sous de hautes pressions dans des tubes capillaires très fins.

Pour réaliser de hautes pressions je me suis servi de la pompe de Cailletet; par un tube de verre capillaire, le liquide s'écoule d'un réservoir contenu dans l'intérieur du cylindre d'acier de l'appareil à liquéfier les gaz.

Afin d'être certain d'obtenir des résultats comparables entre eux, je me suis toujours servi de fragments d'un même tube de verre.

Appareil. — Le tube capillaire à paroi épaisse, d'un diamètre intérieur égal à un demi-millimètre est deux fois recourbé, puis étiré dans la partie CD (voir *fig. 1*), où son diamètre intérieur est compris entre $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{100}$ de millimètre et est parfois encore plus petit; la longueur de la partie CD est de 10^{cm} à 25^{cm} .

La partie AB du tube capillaire traverse la douille métallique M (*fig. 2*) que l'on fixe sur le réservoir de l'appareil Cailletet.

Le tube passe dans un canal creusé dans une pièce en laiton P, qui s'engage exactement dans la douille M. Le tube de verre dont le diamètre extérieur est très peu inférieur au diamètre intérieur de la pièce P est très légèrement renflé à environ 3^{cm} de son extrémité A, le renflement est logé dans une partie évidée de la pièce P.

Un deuxième canal de 2^{mm} de diamètre, parallèle au premier, foré également dans la pièce P, donne passage à un fin tube de verre également maintenu par un renflement. Dans ce second tube est placé un fil conducteur

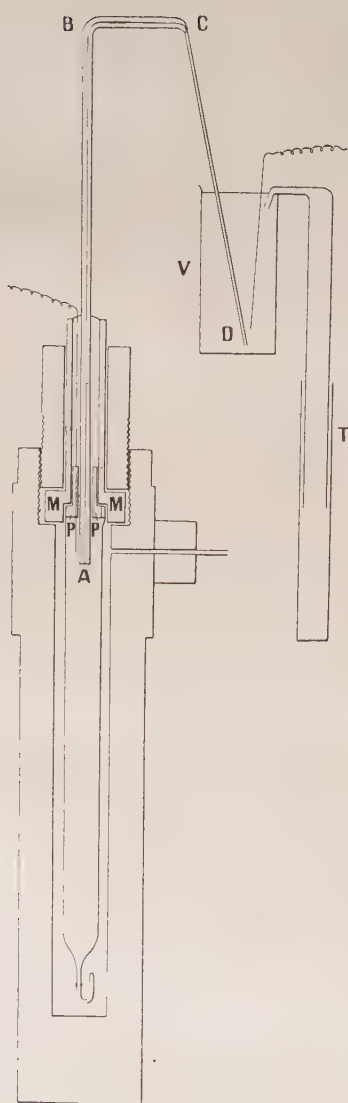


Fig. 1.

qui sert d'électrode et plonge dans le réservoir contenant le liquide sous pression.

Pour fermer les joints entre ces diverses pièces, on y coule de la glu marine, substance inattaquable par les

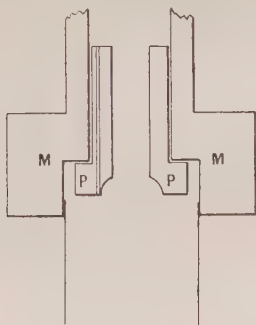


Fig. 2.

liquides employés. On remplit également de glu l'intervalle qui reste au-dessus de la pièce P entre le tube capillaire et la douille M. Cette glu entoure aussi le fil qui sert d'électrode et qui se trouve ainsi isolé.

Le réservoir destiné à contenir le liquide sous pression est un large tube de verre dont la capacité était de 75cm^3 ; il est complètement ouvert en haut, et se termine dans le bas par une petite tubulure, à laquelle on peut fixer par une bague de caoutchouc un petit tube en forme d'U. La partie supérieure du réservoir de verre est logée dans la cavité formée par la partie inférieure de la douille M et un tube de laiton de 5cm de long qui y est soudé. On y engage le tube réservoir et on l'y fixe en coulant de la glu marine entre sa paroi et celle du tube de laiton. Une forte couche de glu recouvre d'ailleurs les pièces M et P, de sorte que le liquide ne se trouve nulle part au contact d'une paroi métallique.

Pour éviter la pénétration de l'eau de la pompe par les fissures que pourrait présenter la glu des joints, j'ai placé

un deuxième tube en laiton qui s'adapte exactement sur le premier, et qui entoure le réservoir jusqu'à sa partie inférieure. On coule de la glu sur toute la hauteur entre les deux tubes et le réservoir ainsi que sur toute la surface extérieure pour empêcher l'attaque du laiton par le mercure.

Le réservoir étant rempli de liquide, on l'introduit dans le réservoir en acier de l'appareil Cailletet, contenant du mercure, et sur lequel on le fixe. En refoulant de l'eau au-dessus du mercure, celui-ci pénètre par la tubulure inférieure de l'appareil et chasse le liquide dans le tube capillaire ABCD.

Le liquide qui s'écoule est recueilli dans un vase V contenant la deuxième électrode et un thermomètre, un trop-plein T maintient constant le niveau du liquide dans le vase, et déverse l'excès de liquide dans un tube gradué. On connaît ainsi la quantité de liquide qui s'écoule par le tube capillaire, et l'on sait alors le moment où il faudra arrêter les expériences, pour éviter que l'eau n'arrive à l'orifice de la tubulure inférieure du réservoir et n'y pénètre. La quantité de mercure introduite dans le récipient en acier doit être assez grande pour qu'on puisse faire écouler 50^{cm^3} avant de remplir de nouveau le réservoir.

Remplissage. — Pour continuer les expériences avec le même liquide il faut introduire une nouvelle quantité de liquide dans le réservoir sans qu'à aucun moment le liquide ait cessé de remplir le tube capillaire à écoulement. Sans cette précaution, et si la moindre bulle d'air pénètre dans le tube, les résultats obtenus ne sont plus comparables à ceux que l'ont avait avant de remplir le tube à nouveau : nous en verrons plus loin la raison.

Aussi opère-t-on de la manière suivante :

On enlève le vase V dans lequel on recueille le liquide

écoulé, et on le remplace par un petit tube *t* plein du même liquide et que l'on fixe au tube capillaire; pendant cette opération on exerce une faible pression de manière à provoquer un écoulement du liquide et éviter la rentrée d'air dans le tube. On sort ensuite l'appareil du réservoir en acier, et on le place sur un support.

On lave avec le liquide en expérience la partie inférieure du réservoir, le tube en U; puis on les plonge dans un vase rempli du même liquide. On détache la bague de caoutchouc avec une baguette de verre, et au moyen d'une fine tige de verre on fait couler le mercure qui est remplacé par un volume égal de solution.

La mesure de la conductivité de la solution neuve et de celle qui s'est écoulée n'a jamais révélé d'altération du liquide pendant l'expérience.

Lorsque les expériences relatives à une solution sont terminées et que l'on veut passer à une autre, on vide le réservoir en soufflant dans un tube de verre fin recourbé, que l'on introduit par la tubulure inférieure du réservoir. On enlève ensuite le petit tube *t* attaché à l'extrémité du tube capillaire et l'on retourne rapidement l'appareil. A l'aide d'un entonnoir étiré on introduit la nouvelle solution par la tubulure du réservoir, on lave ce dernier, puis on le remplit. Pendant le remplissage, le liquide ancien, resté dans le tube capillaire, est déjà chassé en partie sous la pression du liquide contenu dans le réservoir. Ce dernier une fois plein, on retourne de nouveau l'appareil et l'on plonge aussitôt l'extrémité du tube capillaire dans le petit tube contenant la nouvelle solution; on adapte ensuite à la partie inférieure du réservoir le tube en U, plein de mercure. On fixe alors l'appareil sur le réservoir en acier, qui a été vidé puis à nouveau rempli de mercure.

L'introduction dans le mercure du tube réservoir produit une dénivellation du mercure de 20^{cm} au plus

cette pression provoque un lent écoulement du liquide. Cet écoulement donne naissance à une force électromotrice, en général inappréciable, mais qui, pour des solutions très étendues, est sensible.

On laisse se perdre les premières portions du liquide qui s'écoulent, puis on plonge le tube capillaire CD dans le vase V renfermant la deuxième électrode. En refoulant de l'eau distillée sur le mercure à l'aide de la pompe de Cailletet, on produit l'écoulement du liquide.

Mesure de la pression. — La différence de pression entre les deux extrémités du tube capillaire est mesurée à l'aide d'un manomètre étalon gradué de 0^{atm} à 300^{atm} . On peut évaluer facilement le dixième d'une division qui vaut 5^{atm} . La pression est connue à $0^{\text{atm}},5$ près.

Mesure de la force électromotrice de filtration. — La différence de potentiel, créée par l'écoulement du liquide, est mesurée à l'aide d'un potentiomètre et d'un électromètre capillaire employé comme instrument de zéro.

Deux boîtes de résistance identiques GH et C'D' de 11110 ohms sont parcourues par le courant constant d'un accumulateur P, dont la force électromotrice est mesurée par un voltmètre (*fig. 3*). On prend la différence de potentiel compensatrice entre les bornes G et H de la première boîte. Les deux électrodes sont reliées aux bornes α et β . L'électrode intérieure est mise au sol; toutes les autres parties du circuit sont isolées à la paraffine. Un commutateur à bascule permet de mettre l'électromètre soit en court circuit en *ab*, soit dans le circuit du potentiomètre en *cd*.

Pour faire une mesure on détermine d'abord le sens de la force électromotrice de filtration; puis on fait passer le courant de l'accumulateur dans le potentiomètre, dans un sens tel que la compensation soit possible. On débouche alors sur la boîte GH une résistance donnée R

et l'on cherche la pression pour laquelle la différence de potentiel créée par l'écoulement du liquide compense celle qui est ainsi établie entre les points G et H. A cet effet, on prend comme zéro de l'électromètre, l'indication de celui-ci lorsqu'après avoir coupé le circuit en I et supprimé brusquement la pression par détente, on fait basculer rapidement le commutateur en *cd* ⁽¹⁾.

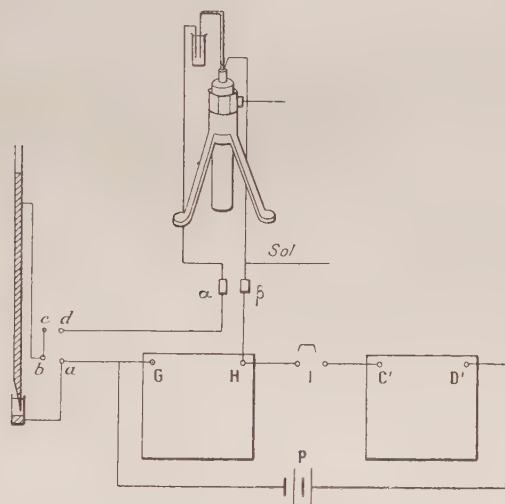


Fig. 3.

En agissant sur le levier de la pompe, on fait écouler le liquide sous une pression déterminée et l'on introduit l'électromètre dans le circuit. La position du ménisque indique dans quel sens il faut modifier la pression pour s'approcher de la compensation. Si la pression établie tout d'abord est trop forte, on la diminue progressivement et l'on note les diverses valeurs de la pression corres-

⁽¹⁾ Cette indication peut, en effet, différer un peu, par suite d'une légère polarisation des électrodes, de celle que donne l'électromètre avant l'expérience.

pendant à des indications de l'électromètre voisines du zéro. On remet ensuite l'électromètre en court circuit, on coupe en I le courant de l'accumulateur, on détend, et en faisant rapidement basculer le commutateur en *cd* on prend le zéro de l'électromètre. Parmi les pressions observées, celle qui correspond à ce zéro est la pression cherchée.

Quand, par tâtonnements, on a obtenu la valeur de la pression *P* correspondant à la résistance *R*, on vérifie le réglage, en établissant la pression *P*, observant la position du ménisque et constatant qu'elle reste la même quand on supprime la pression.

La force électromotrice de filtration n'atteint pas immédiatement une valeur constante dès que l'écoulement se produit : la durée d'établissement du régime permanent n'a jamais été supérieure à 1 minute; celle qui a été observée par M. Grumbach, pour les faibles pressions, est de 8 minutes environ.

Par ce procédé, les forces électromotrices produites par l'écoulement ont été mesurées à $\frac{1}{1000}$ de volt.

Électrodes. — J'ai toujours employé des électrodes impolarisables. Pour les sels de cuivre et de zinc, je me suis servi de fils de cuivre et de zinc. Pour les sels de potassium, la potasse, les acides chlorhydrique et sulfurique, j'ai utilisé des électrodes de chlorure d'argent construites comme l'a indiqué M. Grumbach ⁽¹⁾; un fil d'argent de 0^{mm},3 était introduit dans un tube de verre sec d'un diamètre intérieur légèrement supérieur à celui du fil. Par capillarité on faisait monter entre le verre et le fil du chlorure fondu, après solidification, le fil recouvert de chlorure à son extrémité était ainsi scellé au tube de verre. L'électrode intérieure a pu supporter

(¹) GRUMBACH, *Thèse*, Paris, 1911, p. 12.

sans se fendre des pressions de 75^{atm} , que j'ai rarement atteintes dans l'étude des sels alcalins.

Je n'ai jamais observé avec ces diverses électrodes des différences de potentiel, dues à la polarisation, supérieures à deux ou trois millièmes de volt ⁽¹⁾.

Préparation des solutions. — Les solutions de diverses concentrations nécessaires à l'étude des forces électromotrices de filtration sont obtenues de la manière suivante : Je fais d'abord une solution normale contenant une molécule-gramme du corps par litre de solution; j'obtiens les concentrations plus faibles en étendant plus ou moins d'eau distillée, cette même solution. Les sels desséchés sous l'action de la chaleur, lorsque aucune décomposition du corps ne doit en résulter, sont laissés plusieurs jours dans un dessiccateur à acide sulfurique, puis pesés dans un vase fermé.

Pour éviter que les solutions ne contiennent des poussières qui pourraient obstruer le tube capillaire, je les filtre très soigneusement; si malgré tout, cet accident se produit on en est averti par la lenteur avec laquelle l'électromètre suit les variations de pression. Il peut même arriver que l'écoulement du liquide s'arrête; la force électromotrice de filtration disparaît.

(1) Pendant la mesure de la force électromotrice de filtration, les deux électrodes sont soumises à des pressions différentes, il pourrait en résulter une dissymétrie qui modifierait la différence de potentiel mesurée. Cette dissymétrie ne peut être connue par des expériences directes, puisque le liquide s'écoulerait nécessairement par le tube qui mettrait en relation les deux électrodes; mais des expériences de Bichat et Blondlot (*Journal de Physique*, 2^e série, t. II, p. 563) ont montré que la force électromotrice d'une pile variait au plus d'un millième de volt, lors d'une augmentation de pression de 100^{atm} . Pour l'élément platine, eau, argent, cette variation n'existe même pas. On peut en conclure que si des électrodes identiques sont plongées, l'une dans le liquide comprimé, l'autre dans le liquide à la pression atmosphérique, il ne peut naître entre ces deux électrodes une différence de potentiel qui dépasse un millième de volt.

On chauffe alors légèrement le tube pour faciliter l'entraînement de la poussière, sous une faible pression; et, si cela ne suffit pas, il faut étirer le tube à nouveau et recommencer les mesures.

II. — MESURES DE LA CONDUCTIVITÉ DES SOLUTIONS.

La conductivité des solutions a été mesurée par la méthode proposée par M. Lippmann en 1876 ⁽¹⁾. Le liquide est placé dans un tube de Foussereau ⁽²⁾ ABCD. Dans les tubes extrêmes 1 et 4 plongent des électrodes impolarisables, qui permettent de mettre dans un circuit le tube,

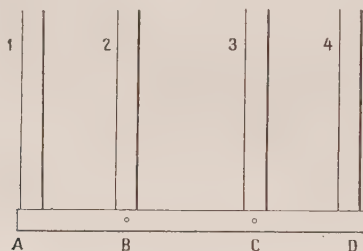


Fig. 4.

une résistance métallique et un ou deux accumulateurs. Le courant étant établi dans ce circuit depuis un moment, on mesure à l'aide du potentiomètre les différences de potentiel : 1^o entre deux électrodes plongeant dans le liquide des tubes 2 et 3; 2^o entre deux points pris sur la résistance métallique. Soient R' et R les résistances correspondantes, leur rapport est égal à celui des résistances prises sur le potentiomètre pour obtenir la compensation dans chaque cas. R est connu : la résistance R' ainsi déterminée est proportionnelle à la résistivité du liquide en expérience. On mesure le coefficient de pro-

⁽¹⁾ LIPPMANN, *C. R. Acad., Sc.*, t. LXXXIII, 1876.

⁽²⁾ *Journal de Physique*, 2^e série, t. IV, 1885, p. 191.

portionnalité à l'aide d'une solution de conductivité connue.

Le tube de Fousereau est placé dans un grand bac plein d'eau constamment agitée, les mesures sont faites à 17° et seulement lorsque l'équilibre de température est bien établi. La température est connue au $\frac{1}{10}$ de degré.

III. — MESURES DE LA VISCOSITÉ DES SOLUTIONS.

J'ai comparé la viscosité des solutions à celle de l'eau par la méthode de Poiseuille.

Le volume V de liquide qui s'écoule en un temps T dans un tube capillaire est donné par la relation

$$V = \frac{\pi r^4}{\eta l} PT,$$

où P est la différence de pression entre les extrémités du tube, l la longueur de celui-ci, r son rayon, η la viscosité du liquide.

On fait écouler successivement par le même tube le même volume d'eau et de liquide, à la même température; la viscosité est donnée par la relation

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{P'T'}{PT}.$$

Les lettres accentuées se rapportent à l'eau.

Le viscosimètre est constitué par un tube de verre capillaire horizontal AC de 25^{cm} de longueur et de 0^{mm},5 de diamètre intérieur. L'une des extrémités A du tube est mastiquée à un tube vertical beaucoup plus large, de 5^{mm} de diamètre, dans lequel est soufflée une ampoule de 30^{cm}³ de capacité. L'extrémité B du tube vertical peut être mise en communication par un tube en caoutchouc, soit avec une trompe, soit avec un récipient à air comprimé, dont la pression est donnée par un manomètre à air libre.

On remplit l'appareil jusqu'en B par aspiration, et on le plonge aussitôt dans l'eau du grand bac qui sert aussi dans la mesure de la conductivité. L'extrémité B est alors mise en relation par un tube à robinet, avec le récipient à air comprimé. Lorsque l'équilibre de température est



Fig. 5.

établi, on comprime l'air dans le récipient, le robinet étant fermé, jusqu'à la pression voulue. On ouvre alors le robinet; le niveau du liquide en B baisse; quand il arrive au trait de repère α' on met en marche un compteur à secondes, et on l'arrête lorsqu'on voit le niveau du liquide passer au trait β' . On maintient constante la pression au point A pendant tout le temps de l'écoulement du liquide ⁽¹⁾.

Les mesures de viscosité ont été faites à la même température de 17° , comme celles de la conductivité.

Choix de la température des expériences. — J'ai choisi cette température de 17° , parce que, en général, les mesures des forces électromotrices de filtration sont faites à des températures très voisines, comprises entre 16° et 19° . L'expérience m'a d'ailleurs montré que l'influence

(¹) Le rayon du tube capillaire étant de $0^{\text{mm}},25$ d'après la règle de M. Couette, la valeur du débit par minute doit être inférieure à $2000 r = 50 \text{ cm}^3$, pour que l'écoulement du liquide se fasse encore sous le régime de la loi de Poiseuille. Le débit par minute a toujours été inférieur à 8 cm^3 , l'application de la formule de Poiseuille est donc valable.

de la température sur la valeur de la force électromotrice de filtration des liquides étudiés est très faible; même pour une variation de plusieurs degrés elle est au-dessous des erreurs d'expériences.

Dans la formule d'Helmholtz, il faut introduire les valeurs de la conductivité λ et de la viscosité η du liquide à la température à laquelle a été faite la mesure de la force électromotrice E , mais ces deux grandeurs interviennent par leur produit $\eta\lambda$, qui est à peu près indépendant de la température : ainsi pour la solution de sulfate de cuivre de concentration équivalente 0,01, on trouve comme valeur du produit

$$\eta_t \lambda_t = \eta_{17} \lambda_{17} [1 - 0,0004(t - 17)].$$

L'erreur relative commise sur la valeur du produit $\eta_t \lambda_t$ est égale à 0,0004 ($t - 17^\circ$); elle est tout à fait négligeable même pour une variation de température de 10° .

Une telle variation de 10° est bien supérieure à celle qui a été observée dans la mesure de la force électromotrice. Avant une expérience, la température de la salle a été maintenue longtemps au voisinage de 17° , de cette façon la température était uniforme dans l'appareil. De plus je n'ai pas constaté d'élévation sensible de température due soit au frottement du liquide dans le tube, soit à l'effet Joule produit par le courant de conduction qui traverse le liquide du tube. Pendant les plus longs tâtonnements je n'ai constaté que des différences de quelques dixièmes de degré. La température du liquide qui s'écoule du tube capillaire est mesurée avec un thermomètre donnant le $\frac{1}{10}$ de degré, qui plonge dans le vase V.

CHAPITRE II.

Résultats des expériences

I. — FORCES ÉLECTROMOTRICES DE FILTRATION.

VALEURS DU RAPPORT $\frac{E}{P}$.

Lorsque avec l'appareil que j'ai décrit on fait des mesures de force électromotrice de filtration pour une solution donnée, à différentes pressions, on trouve une force électromotrice exactement proportionnelle à la pression jusqu'à des pressions de 40^{kg} par centimètre carré, environ. Aux pressions plus élevées, le rapport $\frac{E}{P}$ de la force électromotrice à la pression diminue un peu, quand la pression augmente.

Les Tableaux suivants donnent, par exemple, les valeurs de la force électromotrice E , de la pression P , et du rapport $\frac{E}{P}$ obtenues avec deux solutions différentes.

L'unité de force électromotrice est le volt, l'unité de pression, l'atmosphère.

1^o *Sulfate de cuivre* : 0,04 de molécule-gramme par litre à 17^o.

E.	P.	$\frac{E}{P}$.
0,00186	5	0,00037
0,0037	10	0,00037
0,00558	15	0,00037
0,0093	25	0,00037
0,0130	35	0,00037
0,0186	52,5	0,000355
0,0242	70	0,000346
0,0279	85	0,00033
0,0298	90	0,00033

2° Azotate de cuivre : $\frac{9}{400}$ de molécule-gramme par litre.

E.	P.	$\frac{E}{P}$
0,01845	22,5	0,00082
0,0369	45	0,00082
0,0558	70	0,000798
0,0738	95	0,00078
0,1116	145	0,000768
0,1476	195	0,000757

La figure 6 représente les variations de E en fonction de P, dans le cas de la solution de sulfate de cuivre.

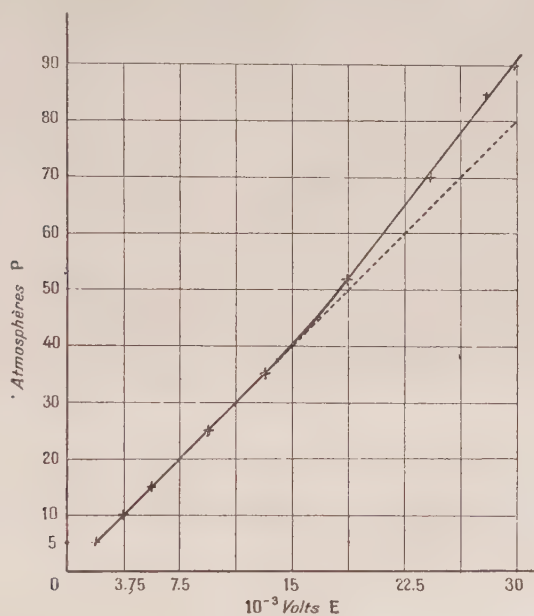


Fig. 6.

Lorsque les solutions sont peu concentrées, on peut mesurer facilement le rapport $\frac{E}{P}$ dans l'intervalle de pression où il est constant. Dans les cas précédents, on prend

comme valeurs de $\frac{E}{P}$: 0,00037 pour la solution de sulfate de cuivre; 0,00082 pour celle d'azotate de cuivre.

Lorsque les solutions sont très concentrées, et par suite très conductrices, la force électromotrice de filtration est beaucoup plus petite; on ne peut faire des mesures précises qu'à de hautes pressions voisines de 100^{atm}.

Par exemple : pour une solution de sulfate de cuivre renfermant une demi-molécule-gramme par litre, on a les valeurs suivantes :

E.	P.	$\frac{E}{P}$
0,0092	92,5	0,0000998
0,0138	137,5	0,00010
0,0184	190	0,000097

Dans ce cas on prend comme valeur de $\frac{E}{P}$ celle qui correspond à la plus petite pression employée : pour la solution de sulfate de cuivre 0,0000998 est la valeur choisie pour $\frac{E}{P}$. Étant donné les faibles variations que l'expérience indique pour les valeurs de $\frac{E}{P}$ aux diverses pressions, en prenant l'une quelconque de ces valeurs, on ne modifierait d'ailleurs en rien les conclusions que l'on peut tirer des expériences.

Etablissement du régime permanent de la force électromotrice. — En poursuivant les expériences pendant plusieurs jours, pour un liquide déterminé, j'ai observé un changement, parfois très lent, de $\frac{E}{P}$. J'ai toujours continué les mesures jusqu'à ce que la valeur de ce rapport reste la même pendant 36 à 48 heures, et il m'a fallu parfois continuer les expériences avec une même solution pendant 10 à 15 jours.

Quincke a déjà signalé, dès ses premières expériences,

que la force électromotrice de filtration diminuait lorsque l'écoulement du liquide se prolongeait plusieurs jours.

M. Grumbach ⁽¹⁾ a constaté, pour une solution aqueuse de chlorure de potassium au millième, que le rapport $\frac{E}{P}$ baisse régulièrement pendant 6 jours, et reste constant ensuite.

Pour les solutions plus concentrées d'électrolytes, je n'ai pas observé cette baisse régulière dès le remplissage de l'appareil.

La valeur initiale de la force électromotrice est parfois très différente de la valeur limite. Cette différence est surtout grande lorsque le tube vient d'être étiré ou simplement qu'il a été très légèrement chauffé pour faciliter le passage d'une poussière engagée dans le tube. Ainsi pour une solution de sulfate de cuivre renfermant $\frac{1}{10}$ de molécule-gramme par litre, j'ai observé, après avoir étiré le tube, une force électromotrice de 0,0009 à peu près constante pendant 17 heures environ. La valeur limite du rapport $\frac{E}{P}$ obtenue pour cette solution au bout de plusieurs jours est 0,00017, à peu près cinq fois plus faible. Pour une solution de sulfate de potassium, j'avais chauffé légèrement le tube, j'obtenais une force électromotrice de filtration de 0,002; la valeur limite est 0,009, à peu près quatre fois plus grande.

Il se produit aussi une grande différence entre les valeurs initiale et finale de la force électromotrice de filtration, lorsque pendant les manipulations on a laissé se vider le tube capillaire et que l'air y est rentré. Ainsi lors de l'étude de la solution renfermant $\frac{1}{5}$ de molécule-gramme de sulfate de zinc par litre, la valeur de la force électromotrice était égale à 0,0004 : pendant le rem-

(1) *Thèse*, Paris, 1911.

plissage le tube capillaire fut vidé, après l'opération la valeur du rapport $\frac{E}{P}$ fut de 0,0009.

Enfin la manière dont a été lavé le tube, la nature du liquide qu'on y a fait passer avant les expériences, influent aussi sur la valeur initiale de la force électromotrice de filtration. On arrive assez vite, en une douzaine d'heures, à une valeur très voisine de la limite, lorsque le tube a servi précédemment à l'écoulement d'une solution plus concentrée que la solution en expérience. Si l'on s'est servi auparavant d'une solution plus étendue, la valeur limite n'est atteinte qu'au bout de plusieurs jours. Pour les sels de potassium, la valeur limite est plus rapidement atteinte que pour les autres sels.

Il est nécessaire, pour atteindre la valeur limite, de laisser se produire constamment dans le tube capillaire un écoulement du liquide lorsqu'on ne fait pas de mesures. La faible pression obtenue par la dénivellation du mercure dans le réservoir de l'appareil Cailletet est suffisante pour provoquer l'écoulement.

Cependant dans le cas où la solution mise en expérience est acide et où l'on doit poursuivre les mesures pendant plusieurs jours, on ne laisse pas le liquide en contact avec le mercure. On emploie le dispositif suivant :

L'appareil rempli de liquide est placé sur un support.

A l'extrémité du tube en U fixé à la tubulure inférieure du réservoir de l'appareil, on adapte un tube H rempli du liquide en expérience et qui plonge dans une éprouvette G pleine du même liquide. L'éprouvette G est placée à l'intérieur d'un flacon F où l'on comprime de l'air sous une pression de 14^{cm} de mercure environ.

Dans tous les cas la valeur limite de la force électromotrice ne dépend pas de la façon dont le tube a été étiré, ni des liquides que l'on a fait antérieurement écouler dans le tube.

Exemple. — La détermination de la force électromotrice de filtration de la solution de sulfate de cuivre renfermant $\frac{4}{10}$ de molécule-gramme par litre de solution m'a

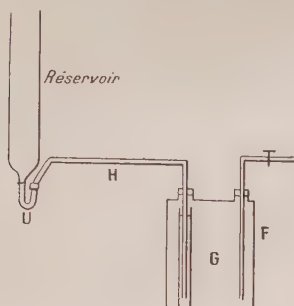


Fig. 7.

donné 0,00017; après avoir mesuré celles de toutes les solutions étudiées de sulfate de zinc, une nouvelle détermination pour la même solution m'a donné la même valeur : 0,00017 de la force électromotrice.

La valeur limite du rapport $\frac{E}{P}$ une fois atteinte, elle reste constante pendant longtemps, Par exemple, pour une solution renfermant $\frac{4}{5}$ de molécule-gramme de sulfate de zinc par litre, la force électromotrice de filtration avait atteint sa valeur limite 0,00028, 90 heures environ après le remplissage du tube. J'ai observé la constance de cette valeur encore pendant 14 jours après.

Exemples montrant l'établissement de l'état stable. — Les exemples montrant l'établissement de l'état stable sont résumés dans le Tableau suivant, qui donne les valeurs de $\frac{E}{P}$ en fonction du temps écoulé depuis le remplissage du tube.

Temps. heures	$\frac{\text{KCl}}{200}$	$\frac{\text{NO}^3\text{K}}{100}$	$\frac{\text{SO}^4\text{K}^2}{50}$	$\frac{\text{SO}^4\text{Cu}}{10}$	$\frac{\text{SO}^4\text{Zn}}{5}$	$\frac{(\text{NO}^3)^2\text{Cu}}{5}$
0		0,031		9.10^{-4}	(¹)	46.10^{-6}
1		0,033		(¹)		»
2		»		10		»
6		»	39.10^{-4}	»	$9,1.10^{-4}$	31
15	0,072	0,033	»	»	»	»
20	0,075	»	»	8,5	»	»
25	0,0725	0,033	37	»	»	57
37	»	0,033	»	»	»	38
39	0,072	»	»	»	»	50
45	0,071	»	»	»	»	64
48	»	»	37	»	2,87	63,5
51	»	»	»	»	»	»
57	»	»	37	»	»	»
62	0,071	0,032	»	»	»	»
66	»	»	»	4,4	»	66
69	»	»	»	»	»	70
73	0,071	»	35	»	»	»
80	»	»	34	»	2,87	»
85	»	0,029	»	»	»	»
90	0,071	»	»	4	»	72
93	»	»	»	3,7	»	»
96	»	»	34	»	»	74
100	»	»	»	3,25	2,8	»
115	»	0,029	»	1,8(²)	»	74
120	»	0,029	34	»	»	»
125	»	»	»	»	2,8	74
138	»	»	»	2,1	»	»
148	»	»	»	1,7	»	»
152	»	»	»	1,7	2,8	»
14 jours	»	»	»	»	2,8	»
18 »	»	»	»	»	2,8	»

D'après ces exemples, la force électromotrice ne tend vers sa limite d'une façon régulière qu'au bout d'un certain temps après le remplissage de l'appareil. Et, en gé-

(¹) Tube nouvellement étiré.

(²) Tube légèrement chauffé.

néral, le rapport $\frac{E}{P}$ atteint sa valeur limite constante *par valeurs décroissantes*, sauf pour l'azotate de cuivre en solutions concentrées. Dans ce cas la force électromotrice atteint sa valeur constante en *croissant*.

Valeurs de la force électromotrice de filtration. — J'ai étudié la force électromotrice de filtration pour des solutions aqueuses de diverses concentrations de nombreux électrolytes.

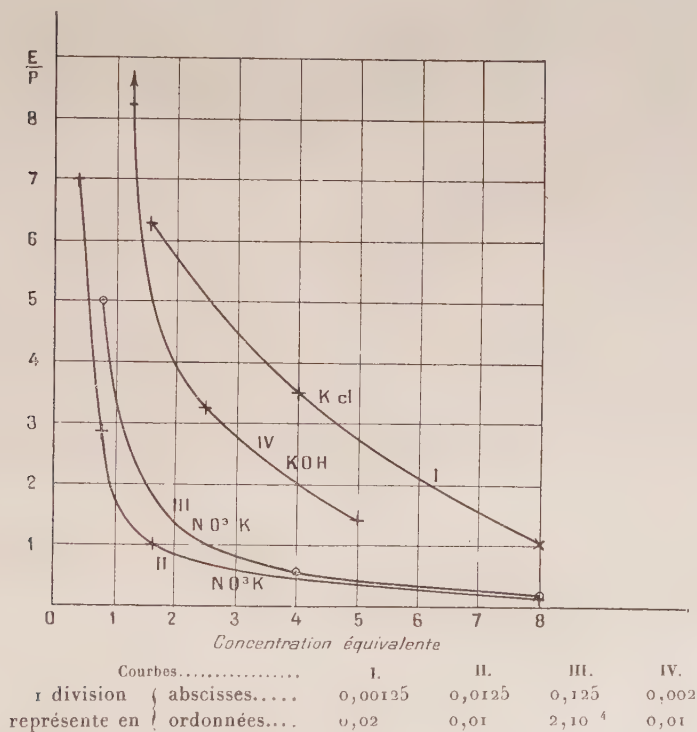


Fig. 3.

Les deux Tableaux suivants indiquent comment varie, en fonction de la concentration, le rapport $\frac{E}{P}$ de la force électromotrice de filtration à la pression.

L'unité de force électromotrice est le volt; l'unité de pression le kilogramme-centimètre carré.

La concentration est exprimée en équivalents-gramme de l'électrolyte par litre de solution; l'équivalent-gramme étant égal à la masse moléculaire divisée par le nombre de valences échangées entre le métal et le radical.

Concentration équivalente.	Chlorure de potassium (1).	Azotate de potassium (1).	Sulfate de potassium.	Sulfate de cuivre (2).
Température moy.	17°.	17°.	17°.	18°, 7.
0,002	+127. 10 ⁻³	»	»	»
0,005	71	+71. 10 ⁻³	»	»
0,008	»	»	»	+71. 10 ⁻⁴
0,01	21	29	»	26
0,016	»	»	»	12
0,0185	»	»	+9,9. 10 ⁻³	»
0,02	»	10	»	7,9
0,04	»	»	»	6,0
0,042	»	»	4,4	»
0,046	»	»	3,4	»
0,08	»	»	»	3,7
0,1	»	1,1	»	»
0,16	»	»	»	1,9
0,2	»	»	»	1,7
0,4	»	»	0,11	»
0,5	»	0,11	»	»
1	»	0,025	»	0,99
2	»	»	»	0,65

Remarque I. — Le chlorure d'argent, formant les électrodes, est soluble dans une solution de chlorure de potassium dont la concentration n'est plus très faible, aussi je n'ai pu étudier les solutions concentrées.

Remarque II. — La force électromotrice de filtration est assez grande, pour les solutions les plus diluées de

(1) Voir courbe de la figure 8.

(2) Voir courbe de la figure 10.

chlorure et d'azotate de potassium; la faible pression due à la dénivellation du mercure dans le réservoir de l'appareil Cailletet, crée une différence de potentiel de plusieurs millivolts. Il faut alors prendre le zéro de l'électromètre avant de remplir de mercure le réservoir de l'appareil de compression. On peut s'assurer ainsi que les électrodes ne présentent aucune différence électrique avant et après l'expérience. Le zéro de l'électromètre étant connu, on introduit le mercure dans le réservoir en acier et l'on opère comme d'habitude.

Cet inconvénient ne se présente plus pour les solutions de concentration supérieure au $\frac{1}{100}$, pour lesquelles la force électromotrice est plus petite.

Concen- tration équivalente.	Azotate de cuivre (¹).	Sulfate de zinc (²).	Potasse.	Acide chlorhydrique.	Acide sulfurique.
Tempér. moy..	17°, 6.	17°, 4.	16°, 8.	16°, 75.	17°
0,0018	+22,8.10 ⁻³	»	»	»	»
0,0025	»	»	+83.10 ⁻³	»	»
0,005	»	»	33	+15.10 ⁻³	»
0,01	»	»	14,8	6,2	+6,6.10 ⁻³
0,05	»	+22.10 ⁻⁴	»	»	»
0,1	»	12,8	»	»	»
0,18	-82.10 ⁻⁵	»	»	»	»
0,2	»	3,7	»	»	»
0,36	7,4	»	»	»	»
0,4	»	2,8	»	»	»
0,9	4,6	»	»	»	»
1,82	2,6	»	»	»	»
2	»	0,8	»	»	»

Remarque I. — L'azotate de cuivre, qui donne en solutions concentrées une force électromotrice négative, est aussi le seul, parmi les sels étudiés, pour lequel la force

(¹) Voir courbe de la figure 9.

(²) Voir courbe de la figure 10.

électromotrice de filtration atteint sa valeur limite par valeurs croissantes ⁽¹⁾.

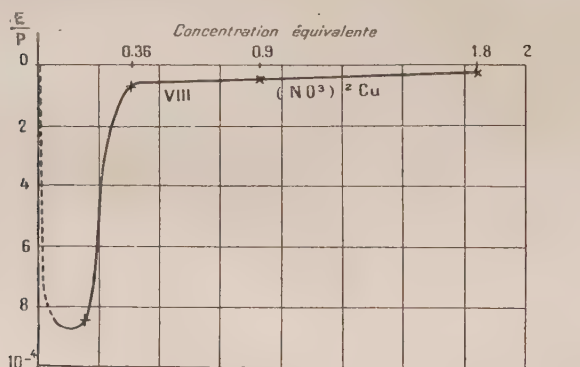


Fig. 9.

Remarque II. — Pour les trois derniers électrolytes (potasse, acides chlorhydrique et sulfurique), je n'ai pu étudier des solutions assez concentrées :

1° La potasse, si elle n'est pas très diluée, forme sur le chlorure d'argent un dépôt d'hydrate d'argent;

2° L'acide chlorhydrique dissout le chlorure d'argent quand la solution n'est pas très étendue;

3° Le mercure placé dans le réservoir de l'appareil Cailletet étant en contact avec la solution en expérience, cette dernière ne peut pas être très acide. En particulier je n'ai pas étudié l'acide azotique à cause de l'attaque facile du mercure par cet acide.

Pour toutes les solutions pour lesquelles le potentiel à la sortie du tube est plus élevé qu'à l'entrée (ce qui

⁽¹⁾ Quoique les solutions d'azotate de cuivre soient bien filtrées, il arrivait fréquemment que le tube soit obstrué. Lorsqu'il était nécessaire de chauffer légèrement le tube capillaire, il se formait en certains points de la paroi un dépôt verdâtre, par décomposition de l'azotate. Si, par un lavage à l'acide azotique, ce dépôt ne disparaissait pas, il fallait casser le tube puis l'étirer de nouveau.

indique un transport d'électricité positive dans le sens du courant liquide), j'affecte du signe $+$ la valeur de $\frac{E}{P}$.

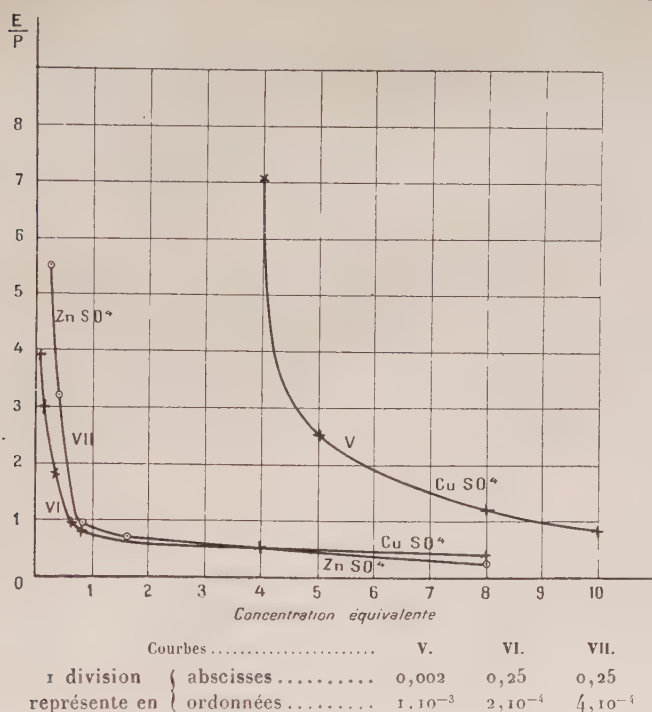


Fig. 10.

Au contraire, dans le cas des solutions concentrées d'azotate de cuivre et d'azotate de zinc où on observe une différence de potentiel en sens inverse, je l'affecte du signe $-$.

D'après les Tableaux précédents et les courbes représentatives, on voit que, pour tous les électrolytes étudiés, le rapport $\frac{E}{P}$ est une fonction décroissante de la concentration, sauf pour les solutions assez concentrées d'azotate de cuivre. Les courbes ont toutes, en général, la même forme. Les deux branches de courbe se rapprochent

de plus en plus des axes de coordonnées à mesure que les concentrations deviennent de plus en plus petites ou de plus en plus grandes.

La position des courbes relativement à l'axe des concentrations rappelle que pour l'azotate de cuivre le liquide en s'écoulant entraîne de l'électricité négative, pour les fortes concentrations étudiées; tandis que l'inverse se produit pour tous les autres sels et l'azotate de cuivre, lui-même, en solution très étendue.

II. — CONDUCTIVITÉS ÉLECTRIQUES DES SOLUTIONS.

L'étalonnage du tube Foussereau consiste à déterminer la résistance liquide r comprise entre les deux sections droites passant par les orifices des tubes 2 et 3, en employant une solution de conductivité connue λ . D'après la relation

$$r = \frac{1}{\lambda} \frac{l}{s},$$

l'étalonnage revient à déterminer la valeur du rapport $\frac{l}{s}$. J'ai fait cette opération avec une solution centinormale de chlorure de potassium à 17°. Comme valeur de λ , j'ai pris la valeur déterminée par M. Bouty ⁽¹⁾.

J'ai déterminé aussi directement la valeur du rapport $\frac{l}{s}$; j'ai mesuré la longueur l avec la machine à diviser, et j'ai jaugé au mercure le volume du tube compris entre les deux sections droites dont la distance est l .

Les valeurs obtenues pour $\frac{l}{s}$ sont concordantes.

J'ai d'ailleurs comparé tous mes résultats numériques de conductivité obtenus à 17°, à ceux que l'on déduit des Tableaux de conductivité contenus dans le *Recueil de constantes physiques* de la Société française de Physique. La concordance a toujours été satisfaisante.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. III, 1884.

Valeurs de la conductivité des solutions. — Le Tableau suivant donne les valeurs que j'ai obtenues pour la conductivité des solutions, dont j'ai mesuré la force électromotrice de filtration.

La concentration est toujours exprimée en équivalents-gramme par litre de solution.

L'unité de conductivité est le mho-centimètre.

Concentration équivalente.	Chlorure de potassium.	Azotate de potassium.	Sulfate de potassium.	Sulfate de cuivre.
0,002	$3,85.10^{-4}$	»	»	»
0,005	6,02	$5,95.10^{-4}$	»	»
0,008	»	»	»	$5,9.10^{-4}$
0,01	11,82	11,60	»	6,8
0,016	»	»	»	10,14
0,0185	»	»	$19,2.10^{-4}$	»
0,02	»	22,5	»	12,47
0,04	»	»	»	20,56
0,042	»	»	41,75	»
0,046	»	»	45,2	»
0,08	»	»	»	36,83
0,1	»	102	»	»
0,16	»	»	»	62,2
0,2	»	»	»	70,6
0,4	»	»	313,6	»
0,5	»	436	»	»
1	»	788	»	234,8
2	»	»	»	384,8

Concentration équivalente.	Azotate de cuivre.	Sulfate de zinc.	Potasse.	Acide chlorhydrique.	Acide sulfurique.
0,0018	$1,8.10^{-4}$	»	»	»	»
0,0025	»	»	$5,55.10^{-4}$	»	»
0,005	»	»	11,28	$18,3.10^{-4}$	»
0,01	»	»	21,35	36,2	$30,4.10^{-4}$
0,05	»	$26,88.10^{-4}$	»	»	»
0,1	»	45,7	»	»	»
0,18	127,6	»	»	»	»
0,2	»	73,3	»	»	»
0,36	234	»	»	»	»
0,4	»	130	»	»	»
0,9	502	»	»	»	»
1,82	857,4	»	»	»	»
2	»	372	»	»	»

Les courbes (fig. 11) sont obtenues en portant en abscisses les concentrations équivalentes des solutions et en ordonnées les conductivités.

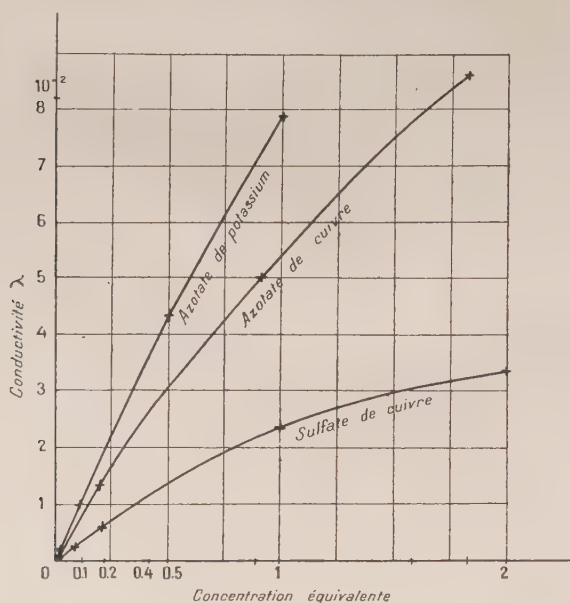


Fig. 11.

III. — VISCOSITÉ DES SOLUTIONS.

L'étalonnage du viscosimètre se fait à 17° avec l'eau pure dont la viscosité a été mesurée par M. O.-E. Meyer⁽¹⁾, en particulier. J'ai pris comme valeur de la viscosité de l'eau distillée à 17°

$$\eta_{17^\circ} = 0,01085.$$

D'après la formule de Poiseuille

$$(b) \quad \eta = \frac{\pi r^4}{8 Q l} P T,$$

en mesurant le temps T que met le volume Q d'eau pure

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, t. CXIII, 1861, p. 55; *Ann. Wied.*, t. II, 1877, t. XXXII, 1887.

pour s'écouler à travers le tube capillaire du viscosimètre, et la pression P sous laquelle se fait l'écoulement, on en déduit la valeur du coefficient $\frac{\pi r^4}{8Ql}$.

Connaissant le coefficient de la formule (b), il suffit, pour obtenir la viscosité d'une solution, de mesurer la valeur du produit PT correspondant.

J'ai déterminé les valeurs de PT à des températures voisines de 17° pour l'eau pure, j'en ai déduit les valeurs de la viscosité de cette dernière, que j'ai comparées à celles données par la formule de O.-E. Meyer

$$\eta_t = \frac{1,775 \cdot 10^{-2}}{1 + 0,0332t + 0,000244t^2} \text{ C. G. S.}$$

J'ai constaté que la concordance était bonne.

Valeurs de la viscosité des solutions. — J'ai ainsi trouvé les valeurs suivantes pour la viscosité à 17° exprimées en unités C. G. S.

Concentration équivalente.	Chlorure de potassium.	Azotate de potassium.	Sulfate de potassium.	Sulfate de cuivre.
0,002	0,01096	»	»	»
0,005	0,01097	0,0115	»	»
0,008	»	»	»	0,01097
0,01	0,01098	0,0111	»	0,01098
0,016	»	»	»	0,01099
0,0185	»	»	0,0107	»
0,02	»	0,0111	»	0,0110
0,04	»	»	»	0,0110
0,042	»	»	0,0108	»
0,046	»	»	0,0108	»
0,08	»	»	»	0,01109
0,1	»	0,0108	»	»
0,16	»	»	»	0,0112
0,2	»	»	»	0,0113
0,4	»	»	0,0109	»
0,5	»	0,0104	»	0,0143
1	»	0,0103	»	0,0197
2	»	»	»	»

Concentration équivalente.	Azotate de cuivre.	Sulfate de zinc.	Potasse.	Acide chlorhydrique.	Acide sulfurique.
0,0018	0,0108	»	»	»	»
0,0025	»	»	0,0107	»	»
0,005	»	»	0,0107	0,0107	»
0,01	»	»	0,0108	0,0108	0,0108
0,05	»	0,0106	»	»	»
0,1	»	0,0107	»	»	»
0,18	0,011	»	»	»	»
0,2	»	0,0109	»	»	»
0,36	0,011	»	»	»	»
0,4	»	0,0112	»	»	»
0,9	0,012	»	»	»	»
1,82	0,014	»	»	»	»
2	»	0,0189	»	»	»

IV. — MOMENT ÉLECTRIQUE.

DIFFÉRENCE DE POTENTIEL AU CONTACT.

Connaissant pour chacune des solutions les valeurs de la force électromotrice de filtration par unité de pression $\frac{E}{P}$, de la conductivité λ et de la viscosité η , il est possible de calculer le moment électrique correspondant, en se servant de la formule d'Helmholtz, et aussi la différence de potentiel au contact.

Pour ce calcul j'exprime toutes les quantités en unités C. G. S. électrostatiques.

Dans ce qui précède, E est exprimé en volts et P en kilogrammes par centimètre carré. La valeur de $\frac{E}{P}$ en unités C. G. S. électrostatiques s'obtient en multipliant les nombres des Tableaux du paragraphe I par le coefficient $\frac{1}{3 \times 981 \times 10^5}$.

La conductivité λ est évaluée en mhos par centimètre dans les Tableaux précédents. La valeur de λ en unités C. G. S. électrostatiques s'obtient en multipliant les nombres des Tableaux par 9.10^{11} .

La viscosité η , elle, est exprimée en C. G. S. dans le paragraphe III.

En résumé, on a la valeur du moment électrique en unités C. G. S. électrostatiques, pour une solution déterminée, en multipliant les nombres qui lui correspondent dans les Tableaux des forces électromotrices de filtration par unité de pression, des conductivités, des viscosités, et le facteur $\frac{3}{981} \times 10^6$.

La différence de potentiel au contact ε , pour une solution, est égale à $\varepsilon = 4 \pi M$ unités électrostatiques C. G. S., ou encore en volts $\varepsilon = 4 \pi M \times 3 \times 10^2$.

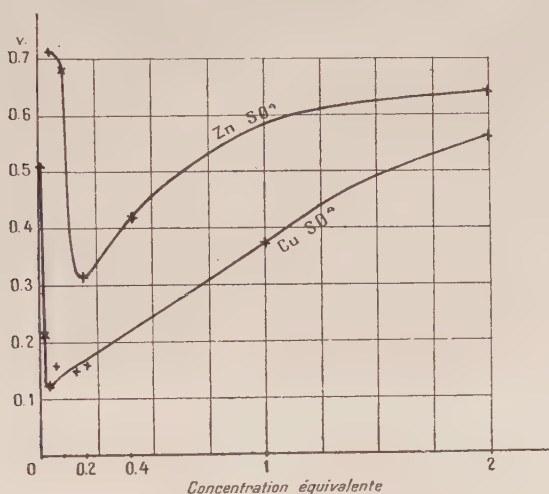


Fig. 12.

J'ai calculé ainsi les valeurs suivantes du moment électrique M et de la différence de potentiel pour les diverses solutions étudiées.

Valeurs du moment électrique et de la différence de potentiel au contact.

Concentration équivalente.	E $\bar{P}$.	λ .	η .	M.	C.G.S.	ε . volts.
KCl.....	0,002	$3,85 \cdot 10^{-4}$	0,01096	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$21,4 \cdot 10^{-3}$	+6,4
	0,005	6,02	0,01097	1,43	18	5,4
	0,01	11,82	0,01098	0,83	10,2	3,1
	0,005	$5,95 \cdot 10^{-4}$	0,0115	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$18,6 \cdot 10^{-3}$	+5,6
KNO ₃	0,01	11,6	0,0111	1,14	14,4	4,3
	0,02	22,5	0,0111	0,76	9,6	2,89
	0,1	102	0,0108	0,33	4,8	1,26
	0,5	436	0,0104	0,139	1,7	0,52
	1	788	0,0103	0,062	0,78	0,23
	0,0185	$19,2 \cdot 10^{-4}$	0,0107	$0,63 \cdot 10^{-3}$	$7,78 \cdot 10^{-3}$	+2,33
K ₂ SO ₄	0,042	41,75	0,0108	0,61	7,6	2,3
	0,046	45,2	0,0108	0,5	6,4	2
	0,4	313,6	0,0109	0,12	1,55	0,46
	0,008	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,01097	$0,135 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	+0,51
CuSO ₄	0,01	6,8	0,01098	0,055	0,69	0,21
	0,016	10,14	0,01099	0,039	0,5	0,15
	0,02	12,47	0,0110	0,032	0,4	0,12
	0,04	20,56	0,0110	0,040	0,5	0,15
	0,08	36,83	0,01109	0,042	0,5	0,158
	0,16	62,2	0,0112	0,039	0,5	0,15
	0,2	70,6	0,0113	0,042	0,5	0,158
	1	234,8	0,0143	0,10	1,3	0,38
	2	384,8	0,0197	0,15	1,87	0,56
	0,008	$71 \cdot 10^{-4}$	0,01097	$0,135 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	+0,51

Valeurs du moment électrique et de la différence de potentiel au contact (suite et fin).

Concentration équivalente	$\frac{E}{P}$	λ	η	M.	C. G. S.	ε , volts.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \dots$	+ 0,0018	22, 8.10 ⁻³	1, 8.10 ⁻⁴	0,0108	+ 1,57.10 ⁻³	+0,47
	— 0,18	82, 10 ⁻⁵	127, 6	0,36	— 4, 6	—1,38
	+ 0,36	7,4	234	0,011	0,73	0,22
	— 0,9	4,6	502	0,012	1,06	0,32
	+ 1,82	2,6	857, 4	0,014	1,19	0,36
$\text{ZnSO}_4 \dots\dots$	+ 0,05	22, 10 ⁻⁴	26,88.10 ⁻⁴	0,0106	+ 2,37.10 ⁻³	+0,71
	— 0,1	12,8	45, 7	0,0107	2,28	0,68
	+ 0,2	3,7	73, 3	0,0109	1,05	0,31
	— 0,4	2,8	130	0,0112	1,41	0,42
	+ 2	0,8	372	0,0189	2,15	0,64
KOH.....	+ 0,0025	83, 10 ⁻³	5,55.10 ⁻⁴	0,0107	+18, 8.10 ⁻³	5,6
	— 0,005	33	11,28	0,0107	15, 4	4,6
	+ 0,01	14,8	21,35	0,0108	13, 2	3,96
HCl.....	+ 0,005	15, 10 ⁻³	18, 3.10 ⁻⁴	0,0107	+11, 3.10 ⁻³	+3,39
	— 0,01	6,2	36, 2	0,0108	9,25	2,8
H ² SO ⁴	0,01	6,6.10 ⁻³	30, 4.10 ⁻⁴	0,0108	8, 3.10 ⁻³	2,49

En général, pour toutes les solutions étudiées l'électrolyte est à un potentiel supérieur à celui du verre; au contraire, les solutions concentrées d'azotate de cuivre sont à un potentiel inférieur à celui de la paroi.

Dans le premier cas, j'affecte ϵ du signe $+$, et dans le deuxième cas, du signe $-$.

J'ai seulement essayé le sens de la force électromotrice pour l'azotate de zinc qui est, comme l'azotate de cuivre dans le cas des solutions concentrées, à un potentiel inférieur à celui de la paroi.

Pour toutes les solutions étudiées des sels de potassium et les solutions les moins concentrées des sulfates de cuivre et de zinc, la différence de potentiel au contact ϵ décroît quand la concentration de l'électrolyte augmente. Pour les sulfates de cuivre et de zinc, cette diminution ne continue pas lorsqu'on emploie des solutions de plus en plus concentrées; il existe une concentration pour laquelle la différence de potentiel au contact passe par un minimum.

Il est à remarquer que je n'ai pas observé de minimum dans le cas des sels de potassium; peut-être, la concentration pour laquelle on obtiendrait un minimum de ϵ est-elle supérieure à celles que j'ai pu atteindre. Les solutions concentrées de chlorure de potassium, dissolvant le chlorure d'argent, c'est pour l'azotate de potassium que j'ai opéré aux plus fortes concentrations. Pour mesurer la force électromotrice de filtration de solutions d'azotate de potassium dont la concentration équivalente est supérieure à 1, les pressions à employer sont trop fortes pour que l'électrode intérieure en chlorure d'argent puisse les supporter.

Dans le cas des azotates de cuivre et de zinc pour des solutions suffisamment étendues, l'électrolyte est à un potentiel supérieur à celui du verre. A partir d'une certaine concentration le potentiel de l'électrolyte devient

inférieur à celui de la paroi. L'on voit que l'allure du phénomène est la même que dans le cas des sulfates de cuivre et de zinc. Le minimum de ϵ , que je n'ai pu mettre en évidence dans le cas des sels de potassium, s'accuse dans le cas des sulfates de cuivre et de zinc et devient beaucoup plus net dans le cas de l'azotate de cuivre; pour ce sel la valeur du minimum est négative.

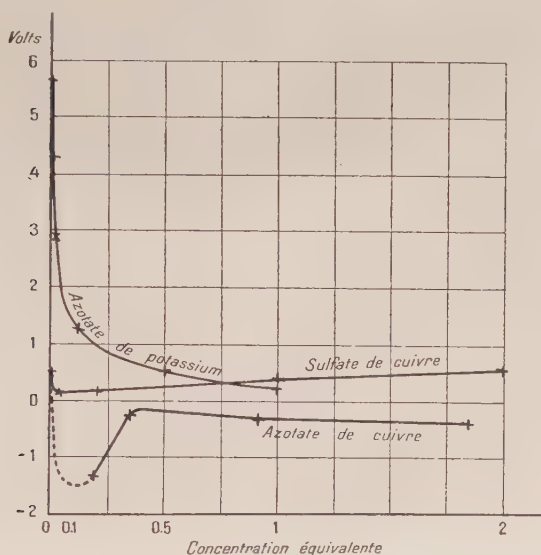


Fig. 13.

En général, la différence de potentiel au contact ϵ est plus grande pour les sels de potassium que pour les sels de cuivre et de zinc. En portant en abscisses la concentration équivalente et en ordonnées la différence de potentiel au contact, on obtient des courbes ayant la même allure.

CHAPITRE III.

Dans sa théorie, Helmholtz ne fait aucune hypothèse sur la constitution de la couche double; certains faits d'expérience, par exemple, le changement de signe de la paroi par l'écoulement de liquides particuliers, déjà observé par M. Quincke ⁽¹⁾ et M. Dorn ⁽²⁾, ne peuvent être expliqués. On a été amené à établir des théories ne différant de la précédente que par le rôle qu'on attribue, dans la formation de la couche double, au liquide ou à la paroi. Parmi ces théories, je considérerai celle de M. Perrin et celle de M. Haber.

I. — THÉORIE DE M. PERRIN.

Osmose électrique. — On sait en quoi consiste l'osmose électrique : Ce phénomène, comme celui de la production de la force électromotrice de filtration, s'explique par l'électrisation de contact. Son étude expérimentale peut, comme celle de la force électromotrice de filtration, renseigner sur les variations de la différence de potentiel au contact d'une paroi et d'un liquide lorsqu'on modifie la composition de ce dernier.

M. Perrin ⁽³⁾ a fait cette étude pour les solutions aqueuses d'électrolytes. Des résultats expérimentaux obtenus, il a déduit des règles qualitatives qui s'appliquent à toute paroi non métallique.

Si une paroi est électrisée positivement, elle se chargera plus fortement si l'on ajoute au liquide aqueux qui la baigne un acide monovalent; elle se déchargera gra-

⁽¹⁾ *Ann. de Pogg.*, t. CXIII, 1861, p. 513.

⁽²⁾ *Ann. Wied.*, t. V, 1878, p. 39.

⁽³⁾ *Journal de Chimie physique*, t. II, 1904, p. 601.

duellement, puis se chargera négativement, si l'on ajoute des quantités de plus en plus grandes de base monovalente.

Si la paroi est électrisée négativement, l'addition d'acide monovalent diminuera la charge, puis produira une charge positive, tandis que l'addition de base augmentera la charge négative.

RÈGLE I. — En général, *une paroi est positive dès que la solution est nettement acide au tournesol, et négative dès qu'elle est basique au même réactif coloré.*

Cependant le changement de signe ne se produit pas à la même concentration d'acide ou de base, pour toutes les parois, aussi la règle suivante est beaucoup plus générale :

RÈGLE II. — *Le potentiel électrique d'une paroi quelconque en solution aqueuse est toujours élevé par l'addition dans cette solution d'un acide monovalent, et il est toujours abaissé par addition d'une base monovalente.*

L'influence de la concentration des ions H^+ des acides monovalents, ou des ions OH^- des bases monovalentes est donnée par la règle suivante :

RÈGLE III. — *Le potentiel d'une paroi quelconque grandit quand la solution devient plus riche en ions H^+ ; il décroît au contraire quand elle devient plus riche en ions OH^-*

Remarque. — Il est à remarquer que la différence de potentiel développée croît de plus en plus lentement à mesure que la concentration des ions dans la solution augmente.

Dans la charge d'une paroi plongée dans une solution aqueuse d'électrolyte, l'influence des ions H^+ et OH^- est énorme.

Quant à l'influence des ions polyvalents, elle est donnée par la règle IV :

RÈGLE IV. — *Si à un liquide donnant à une paroi une électrisation d'un certain signe, on ajoute un ion polyvalent du signe opposé, l'électrisation de la paroi est beaucoup diminuée, parfois même elle change de signe.*

Par exemple, l'ion SO_4^- provenant d'un sulfate ajouté à une solution acide diminue fortement l'électrisation que produit l'ion H^+ , mais il n'augmente pas l'électrisation due à l'ion OH^- si l'on ajoute le sulfate à une liqueur alcaline.

RÈGLE V. — *Cette propriété que possède un ion polyvalent comme SO_4^- , et à un degré d'autant plus élevé que sa valence est plus grande, n'est pas nulle pour les ions monovalents, tels que K^+ , Cl^- , NO_3^- ; seulement, dans ce dernier cas, elle ne se manifestera que pour des concentrations plus fortes.*

Il est à remarquer que, dans l'application de ces règles, on doit tenir compte des ions fournis au liquide par la substance de la paroi, qui n'est jamais tout à fait insoluble. Le changement de composition du liquide au contact de parois permet d'expliquer les écarts que l'on peut observer à la règle I. Il existe même certaines substances pour lesquelles le renversement de l'osmose ne peut être obtenu, et pour lesquelles, par suite, la charge électrique ne peut changer de signe.

Par exemple, dans une solution aqueuse d'un acide monovalent, un diaphragme de coton de verre se charge négativement, contrairement à la règle I; mais si l'on retire l'eau contenue dans le diaphragme, on constate qu'elle est basique. Le verre s'est dissous en faible quantité et l'eau est devenue alcaline. Le verre étant baigné par une solution renfermant des ions OH^- doit bien, d'après la règle I, s'électriser négativement, comme le montre l'expérience.

Les règles de M. Perrin, déduites des faits d'expérience,

permettent de prévoir qualitativement la plupart des résultats que j'ai obtenus, à condition de tenir compte de la solubilité du verre dans l'eau.

Le verre au contact de l'eau s'est dissous lentement et faiblement. A la faible concentration où il se trouve, le silicate de potassium est complètement ionisé; dans la couche de liquide adhérente à la paroi, se trouvent des ions K^+ et SiO_3^- . L'eau elle-même est faiblement ionisée; elle contient des ions H^+ et OH^- dont les concentrations C_{H^+} et C_{OH^-} sont liées par la relation

$$(1) \quad C_{H^+} \times C_{OH^-} = 1,04 \times 10^{-14} \quad (\text{à } 25^\circ).$$

L'acide silicique SiO_3H_2 d'où dérive le silicate est un acide très faible, qui est faiblement ionisé dans l'eau. Les concentrations des ions H^+ et SiO_3^- doivent satisfaire à la condition

$$(2) \quad C_{H^+}^2 \times C_{SiO_3^-} = K C_{SiO_3H_2},$$

où K est une constante dont la valeur est très faible. Dans ces conditions, le produit $C_{H^+}^2 \times C_{SiO_3^-}$ est extrêmement petit. Les ions SiO_3^- provenant de l'ionisation du silicate se trouvent en présence des ions H^+ , fournis par l'eau; si minime que soit la concentration de ces derniers, elle est suffisante pour donner au produit $C_{H^+}^2 \times C_{SiO_3^-}$ une valeur supérieure à celle qui correspond à l'équilibre (2). Dès lors, il faut que les ions H^+ et SiO_3^- s'unissent pour former des molécules d'acide silicique non dissociées, mais la disparition partielle des ions H^+ va amener la rupture de l'équilibre d'ionisation de l'eau. De nouvelles molécules d'eau vont s'ioniser, et ainsi de suite. La concentration des ions OH^- ira en augmentant jusqu'au moment où les concentrations des divers ions contenus dans la solution satisferont aux équations d'équilibre d'ionisation.

En somme, par suite de l'hydrolyse du silicate de po-

tassium, la paroi de verre est au contact d'une solution basique; elle doit, d'après la règle I, s'électriser négativement. La partie de la couche double adhérente à la paroi étant négative, celle qui est du côté du liquide est positive; par suite, lors de l'écoulement de l'eau, l'électricité positive est entraînée, le potentiel du liquide à la sortie du tube est plus élevé que celui de la masse liquide située à l'entrée. C'est ce que l'on constate toujours dans le cas d'un tube de verre et de l'eau distillée.

Si j'ajoute à l'eau distillée, aussi neutre que possible, de la potasse, j'augmente la concentration des ions OH^- dans la solution, d'après la règle III le potentiel de la paroi doit diminuer, et de moins en moins à mesure que la concentration en potasse augmente, d'après la remarque suivant la règle III.

J'ai trouvé les valeurs suivantes de la différence de potentiel au contact ϵ pour diverses concentrations d'une solution de potasse.

Concentration
équivalente.

$n_1 = 0,0025$	$\epsilon_1 = 5,64$ volts	$\epsilon_1 - \epsilon_2 = 1,02$ volt
$n_2 = 0,005$	$\epsilon_2 = 4,62$ »	$\epsilon_2 - \epsilon_3 = 0,66$ »
$n_3 = 0,01$	$\epsilon_3 = 3,96$ »	

Ajoutons maintenant à l'eau distillée de l'acide chlorhydrique, la concentration des ions H^+ augmente dans la solution. D'après l'équation d'équilibre d'ionisation de l'eau (I), la concentration des ions OH^- devient plus faible que ce qu'elle était dans le cas de l'eau pure. Le potentiel de la paroi doit grandir (règle III et règle I).

Je trouve, comme valeur de ϵ dans le cas de l'acide chlorhydrique,

$n_1 = 0,005$	$\epsilon_1 = 3,39$ volts	$\epsilon_1 - \epsilon_2 = 0,62$ volt
$n_2 = 0,01$	$\epsilon_2 = 2,77$ »	

ce qui montre que la paroi étant encore négative, sa charge

négative diminue à mesure que la concentration en ions H^+ augmente. Le sens de la variation est le même que celui qu'impose la règle III.

Si l'on ajoute à l'eau distillée de l'acide sulfurique au lieu d'acide chlorhydrique, à concentration égale en ions H^+ , la charge négative ne doit pas être modifiée sensiblement (règle IV, exemple), puisque l'ion SO_4^- est négatif comme la charge de la paroi.

Je trouve, pour la solution d'acide sulfurique,

$$n = 0,01, \quad \varepsilon = 2,5 \text{ volts};$$

pour l'acide chlorhydrique,

$$n = 0,01, \quad \varepsilon' = 2,77 \text{ volts},$$

soit une différence de 0,27 volt.

D'après l'équation d'équilibre d'ionisation (2), l'addition d'ions H^+ a pour effet de faire rétrograder l'hydrolyse du silicate, c'est-à-dire de diminuer la concentration $C_{SiO_3^-}$. On peut aussi diminuer cette hydrolyse en augmentant la concentration des ions K^+ dans la solution; l'équilibre d'ionisation du silicate de potassium étant représenté par l'équation

$$C_{K^+}^2 \times C_{SiO_3^-} = K' C_{SiO_2K},$$

il suffit d'ajouter un sel de potassium à l'eau distillée, par exemple du chlorure ou de l'azotate de potassium.

Comme dans l'exemple précédent (acide chlorhydrique) les ions OH^- ont une concentration plus faible, il doit y avoir diminution de la charge négative de la paroi (règle III). L'action des ions monovalents positifs K^+ de signe contraire au signe de la paroi s'ajoute d'ailleurs à celle des ions H^+ (règle V) surtout quand la concentration devient grande. L'addition des ions Cl^- ou NO_3^- négatifs n'a au contraire aucune influence (voir la règle V).

Les résultats obtenus pour le chlorure et l'azotate de potassium montrent bien que la différence de potentiel ε diminue à mesure que la concentration du sel augmente, elle devient vingt fois plus petite quand la concentration passe de $\frac{4}{100}$ à 1.

Chlorure de potassium.

$n_1 = 0,002$	$\varepsilon_1 = 6,4$	volts
$n_2 = 0,005$	$\varepsilon_2 = 5,4$	»
$n_3 = 0,01$	$\varepsilon_3 = 3,3$	»

Azotate de potassium.

$n'_1 = 0,005$	$\varepsilon'_1 = 5,6$	volts
$n'_2 = 0,01$	$\varepsilon'_2 = 4,3$	»
$n'_3 = 1$	$\varepsilon'_3 = 0,23$	»

La nature de l'ionné gatif NO_3^- , Cl^- n'intervient presque pas, son influence augmente avec la concentration.

La paroi étant négative, l'influence de l'ion bivalent de même signe, $\text{SO}_4^{=}$ par exemple, sera faible (règle IV, exemple).

Pour la solution de sulfate de potassium,

$$n = 0,018, \quad \varepsilon = 2,33 \text{ volts};$$

pour celle de nitrate de potassium,

$$n = 0,02, \quad \varepsilon = 2,89 \text{ volts}.$$

Au contraire, l'influence des ions positifs bivalents doit être grande (règle IV).

Ajoutons à l'eau distillée de l'azotate de cuivre, renfermant des ions monovalents NO_3^- et des ions bivalents Cu^{++} . La solution d'azotate, elle-même hydrolysée, renferme des ions H^+ ; les ions H^+ et Cu^{++} restant vont ajouter leur effet, qui est de diminuer l'électrisation négative de la paroi (règles III et IV). On pourra alors obtenir le changement de signe de la paroi pour une concentration convenable.

Pour les solutions les plus concentrées d'azotate de

cuivre étudiées, j'ai en effet observé une charge positive de la paroi.

Enfin, examinons le cas où l'on ajoute du sulfate de cuivre ou de zinc à l'eau distillée. On a encore hydrolyse du sel, par suite les ions H^+ ont une concentration assez forte dans la solution. Les ions Cu^{++} ajoutent d'ailleurs leur effet à celui des ions H^+ , l'électrisation négative de la paroi doit être faible (règles III et IV).

Je trouve pour les solutions de sulfates :

Sulfate de cuivre ...	$n = 0,04$	$\varepsilon = 0,15$ volt
Sulfate de zinc.....	$n = 0,05$	$\varepsilon = 0,7$ »

Dans ce cas l'on a deux ions bivalents SO_4^{--} et Cu^{++} ou Zn^{++} ; on ne peut obtenir un changement de signe de la paroi, comme dans le cas de l'azotate, car deux ions bivalents tels que SO_4^{--} et Cu^{++} , de signe opposé se gênent, comme l'a montré l'osmose électrique.

Ainsi les résultats auxquels M. Perrin est arrivé par l'étude de l'osmose électrique, en employant des diaphragmes très variés, concordent avec ceux auxquels conduit l'étude de la force électromotrice de filtration dans un tube de verre.

Il reste encore à remarquer que M. Perrin n'a observé aucun changement notable dans l'électrisation de contact d'un diaphragme de soufre et d'une solution d'électrolyte entre 0° et 32° . J'ai observé de même la faible influence de la température sur la différence de potentiel au contact verre-électrolyte.

II. — THÉORIE DE M. HABER.

M. F. Haber ⁽¹⁾ a étudié quantitativement la différence de potentiel au contact du verre facilement fusible et de solutions aqueuses d'acides et de bases.

(1) *Zeits. f. Phys. Chem.*, t. XLVII, 1909, p. 385.

Les expériences faites avec M. Z. Klemensiewicz consistent à mesurer, au moyen de l'électromètre à quadrants, la différence de potentiel au contact d'une paroi de verre très mince et d'une solution aqueuse d'acide ou de base. Lorsque dans cette dernière, la concentration des ions H^+ et OH^- est changée, il se produit une variation de la différence de potentiel au contact que l'on mesure à l'aide de l'électromètre.

Dans une ampoule de verre soufflée à l'extrémité d'un petit tube, et dont l'épaisseur est comprise entre $0^{mm},06$ et $0^{mm},1$, on introduit une solution étendue d'acide chlorhydrique ou de chlorure de potassium; cette solution arbitrairement choisie est constante.

Un fil de platine plonge dans le liquide de l'ampoule et communique avec l'une des paires de quadrants de l'électromètre. La petite ampoule plonge elle-même dans la solution aqueuse d'électrolyte de composition variable. Une électrode impolarisable met en relation la solution étudiée avec l'autre paire de quadrants de l'électromètre.

Si l'on prend une solution décinormale de potasse et si l'on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à la même concentration, on observe une différence de potentiel qui décroît. La courbe suivante représente ses variations.

La branche BN de la courbe correspond aux solutions contenant de la potasse, c'est-à-dire pour lesquelles la concentration C_{OH^-} est supérieure à $1,1 \times 10^{-7}$ qui est celle des ions OH^- dans l'eau neutre. Le point N correspond à la neutralisation complète de la base par l'acide C_{OH^-} est alors égal à $1,1 \times 10^{-7}$ ainsi que C_{H^+} .

La branche NA de la courbe correspond aux solutions acides, c'est-à-dire dans lesquelles la concentration C_{OH^-} est inférieure à $1,1 \times 10^{-7}$ et C_{H^+} supérieure à $1,1 \times 10^{-7}$. Les mesures sont faites à température constante, et par une méthode statique.

Les résultats numériques fournis par l'expérience concordent bien avec ceux que l'on peut déduire de la formule que M. Haber établit théoriquement; cette formule

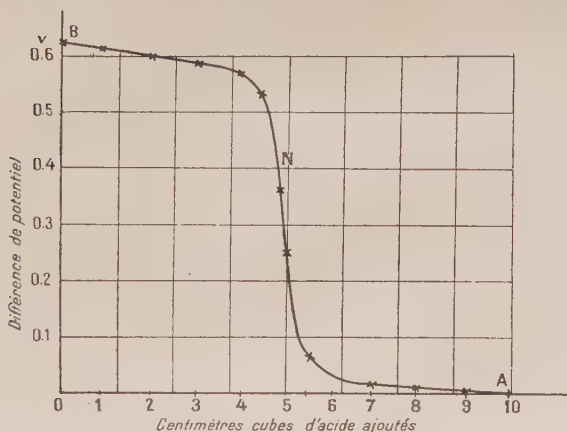


Fig. 14.

est identique à celle de M. Nernst, relative à la différence de potentiel au contact d'une électrode réversible d'hydrogène, à la température ordinaire

$$(a) \quad E' = -0,058 \log C_{H^+} + \text{const.}$$

Cette théorie repose sur l'hypothèse qu'une lame de verre, mouillée par une solution aqueuse, peut être considérée comme un système contenant l'eau sous deux phases différentes. La première de ces phases est la solution aqueuse ordinaire. Dans cette phase le produit des concentrations C_{H^+} et C_{OH^-} doit être constant d'après l'équation d'équilibre d'ionisation de l'eau.

La deuxième phase est considérée comme une solution solide d'eau dans le verre. M. Haber suppose que dans cette phase la concentration des ions OH^- et des ions H^+ doit être constante.

M. Otto Schott ⁽¹⁾ et M. Fritz Förster ⁽²⁾ ont montré que le verre absorbait l'eau, c'est l'étude de ce phénomène d'absorption (Quellungsvorgang) qui a conduit M. Haber à de telles conceptions.

La formule (a) de M. Haber permet de connaître facilement la différence de potentiel au contact entre le verre et une solution aqueuse acide ou basique. Ainsi :

Premier exemple. — Supposons que l'on place successivement au contact du verre deux solutions du même acide telles que le rapport de leurs concentrations soit $\frac{1}{10}$, la variation de la différence de potentiel au contact est, d'après la formule,

$$0,058 \log 10 = 0,058 \text{ volt.}$$

Deuxième exemple. — Comparons les valeurs de la différence de potentiel verre-électrolyte, pour une solution centinormale d'acide chlorhydrique, et pour une solution centinormale de potasse. Ces valeurs diffèrent de 0,58 volt.

Dans la première solution, en effet, les concentrations des ions H^+ est égale à $C_{H^+} = 10^{-2}$.

Dans la deuxième, la concentration des ions OH^- est aussi 10^{-2} ; d'après l'équation d'équilibre d'ionisation de l'eau, la concentration des ions H^+ dans cette solution est telle que

$$C_{H^+} \times C_{OH^-} = 1,04 \times 10^{-14} \text{ (à } 25^\circ),$$

c'est-à-dire

$$C_{H^+} = 1,04 \times 10^{-12}.$$

La formule donne donc comme variation de E'

$$0,058 \log 10^{10} = 0,58 \text{ volt.}$$

⁽¹⁾ *Zeits. f. Instrumentenkunde*, t. IX, 1889, p. 86.

⁽²⁾ *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXV, 1892, p. 2494, et t. XXVI, 1893, p. 2915.

Remarque. — D'après la formule de M. Haber on voit qu'une augmentation de la concentration des ions H^+ dans la solution amène une diminution de la différence de potentiel au contact. Ce résultat concorde avec la règle I de M. Perrin. La paroi étant négative, l'addition d'acide dans la solution diminue cette charge, et de plus en plus (règle II) quand la concentration des ions H^+ augmente.

Sur le conseil de M. Haber, MM. Cameron et Cettinger ⁽¹⁾ ont étudié les forces électromotrices de filtration de solutions acides ou basiques, s'écoulant dans un tube de verre. Ils déduisent des valeurs de la force électromotrice obtenues, celles de la différence de potentiel au contact, par application de la formule d'Helmholtz.

Leurs résultats expérimentaux se rapportent à des solutions d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque, de potasse, dont la concentration varie de $\frac{4}{5000}$ à $\frac{4}{1250}$. Les variations de la différence de potentiel, quand on prend une solution d'ammoniaque, puis d'acide chlorhydrique, sont de 2 volts environ pour la concentration $\frac{1}{2500}$ des deux solutions, et de 1 volt pour la concentration $\frac{4}{5000}$. Ces variations sont bien supérieures à celles que donne la formule de M. Haber, comprises entre 0,4 et 0,3 volt.

MM. Cettinger et Cameron font remarquer qu'il serait intéressant d'étendre la vérification de la formule de M. Haber à un grand nombre de concentrations.

Ayant opéré sur des solutions dont la concentration était comprise entre des limites assez étendues et supérieure à $\frac{4}{500}$, j'ai essayé de comparer avec mes résultats expérimentaux les valeurs que donne la formule de M. Haber.

⁽¹⁾ *Phys. Zeits.*, t. XIII, 1912, p. 270; *Phil. Mag.*, t. XVIII, 1909, p. 586.

Variations de ε {	calculées..	0,58	0,54	0,017	0,017
en volts {	trouvées..	1,19	1,23	0,62	0,66
Quand on passe d'une solu-					
tion de.....	$\frac{\text{HCl}}{100}$	$\frac{5 \text{ HCl}}{1000}$	$\frac{5 \text{ HCl}}{1000}$	$\frac{5 \text{ KOH}}{1000}$	
A une solution de	$\frac{\text{KOH}}{100}$	$\frac{5 \text{ KOH}}{1000}$	$\frac{\text{HCl}}{100}$	$\frac{\text{KOH}}{100}$	

Dans tous les cas, les variations de ε calculées par la formule de M. Haber sont bien plus faibles que celles que donne l'application de la théorie d'Helmholtz de la différence de potentiel au contact.

On peut se demander si l'on n'obtiendrait pas des résultats plus concordants en modifiant la formule (a), en tenant compte de la variation de la concentration des substances dissoutes dans le voisinage des parois. L'on sait en effet qu'il se produit par filtration à travers des corps poreux une diminution de concentration des solutions.

Des expériences de MM. Ludwig ⁽¹⁾, J.-J. Thomson et Mouckmann ⁽²⁾ l'ont montré. M. Thoulet ⁽³⁾ a indiqué que seules les premières portions filtrées ont une concentration plus faible. Il doit se former le long de la paroi du tube capillaire très fin, à travers lequel je fais écouler les liquides, une gaine de solution plus concentrée. Cette gaine une fois formée, le liquide filtrant n'éprouve plus de variation de concentration.

Si C est la concentration d'une substance dissoute dans la masse d'une solution, la quantité u de corps dissous qui vient se fixer contre la paroi par unité de surface peut être exprimée par une relation de la forme $u = KC^p$ d'après de nombreuses expériences de M. Freundlich.

⁽¹⁾ *Zeits. f. rat. Med.*, t. VIII, 1849, p. 19.

⁽²⁾ *Appl. of. dyn. to. Ph. and Chem.*, p. 51.

⁽³⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. C, 1885, p. 1003, et t. CXLVI, 1908, p. 95.

On peut essayer alors la formule

$$(b) \quad E = -0,058 \log C^p + \text{const.}$$

au lieu de la formule de M. Haber.

Variations de ε	$\left\{ \begin{array}{l} \text{calculées d'après} \\ \text{la formule (b).} \\ \text{avec } p \dots\dots\dots \\ \text{trouvées} \dots\dots\dots \end{array} \right.$	1,19	1,3	0,034	0,62
		2,05	2,05	2,05	35,6
		1,19	1,23	0,62	0,62
Quand on passe d'une solu-					
tion de.....		$\frac{\text{HCl}}{100}$	$\frac{5 \text{ HCl}}{1000}$	$\frac{5 \text{ HCl}}{1000}$	$\frac{5 \text{ HCl}}{1000}$
A une solution de.....		$\frac{\text{KOH}}{100}$	$\frac{5 \text{ KOH}}{1000}$	$\frac{\text{HCl}}{100}$	$\frac{\text{HCl}}{100}$

La valeur de p 2,05 est de l'ordre de celle (1,65) que M. Grumbach a trouvée pour des solutions de phénol dans son étude des différences de potentiel verre-électrolyte.

Les exemples précédents montrent que les différences de potentiel au contact, déduites d'après la théorie d'Helmholtz des forces électromotrices de filtration, ne peuvent être représentées par la formule de M. Haber.

Il est cependant à signaler, dans le cas des solutions presque complètement dissociées d'azotate de potassium, que la variation de la différence de potentiel au contact ε est constante lorsqu'on modifie la concentration dans un rapport donné, ce qui permet d'écrire que

$$\varepsilon = -K \log C + \text{const.}$$

L'expérience m'a donné pour K la valeur 2,4. On a, pour les trois solutions les plus diluées :

Concentration.	ε .	Différence.	Trouvée.	Calculée.
$n_1 = 0,005 \dots\dots\dots$	5,6	$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$	1,3	1,3
$n_2 = 0,01 \dots\dots\dots$	4,3	$\varepsilon_2 - \varepsilon_3$	1,4	1,3
$n_3 = 0,02 \dots\dots\dots$	2,89	$\varepsilon_1 - \varepsilon_3$	2,71	2,64

MM. Cettinger et Cameron concluent du fait que la for-

mule de M. Haber ne s'applique pas à leurs expériences, que la théorie d'Helmholtz doit être insuffisante. Or cette théorie ne fait en aucune façon intervenir la constitution chimique du milieu. Il semble plutôt que la théorie de M. Haber ne donne des résultats en concordance avec les faits que dans le cas même des expériences statiques pour l'explication desquelles elle a été établie et qu'on ne peut l'étendre aux résultats provenant de l'étude de la différence électrique entre le verre et un liquide en mouvement dans un tube capillaire.

RÉSUMÉ.

Il y a à la surface de séparation d'un diélectrique comme le verre et d'une solution d'électrolyte concentrée une différence de potentiel due à l'existence d'une couche double électrique.

J'ai recherché l'influence de la nature de la solution électrolytique sur l'électrisation de contact verre-électrolyte.

I. J'ai étudié, pour des solutions aqueuses de divers électrolytes, la force électromotrice de filtration produite par l'écoulement à travers un tube de verre. Alors que dans les expériences antérieures l'on n'a pas dépassé des pressions d'une atmosphère, j'ai opéré à des pressions pouvant atteindre plus d'une centaine d'atmosphères; ce qui m'a permis l'étude des solutions concentrées, qui n'avait pu être faite.

J'ai montré que la proportionnalité de la force électromotrice de filtration d'une solution d'électrolyte à la pression se conserve bien constante jusqu'à une pression variant de 40^{atm} à 50^{atm} , au delà de laquelle le rapport de la force électromotrice à la pression diminue un peu quand celle-ci augmente.

J'ai déterminé les forces électromotrices de filtration pour différentes solutions des sels suivants : chlorure de potassium, azotate de potassium, sulfate de potassium, sulfates de cuivre et de zinc, azotate de cuivre et aussi, pour la potasse, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique.

Pour toutes ces solutions, la force électromotrice de filtration rapportée à l'unité de pression est une fonction décroissante de la concentration.

La force électromotrice n'a pas toujours le même sens. En général, lors de l'écoulement, le liquide à la sortie du tube est à un potentiel plus élevé que le liquide à l'entrée. Cependant, pour les solutions concentrées d'azotates de cuivre et de zinc, le potentiel est plus bas.

II. Les mesures de la force électromotrice de filtration, de la conductivité et de la viscosité des solutions m'ont permis d'obtenir par application de la formule d'Helmholtz les valeurs correspondantes de la différence de potentiel au contact électrolyte-verre, qui n'avaient pas pu être mesurées jusqu'ici pour des solutions concentrées.

En général, la différence de potentiel au contact électrolyte-verre est positive, elle est négative au contraire dans le cas des solutions concentrées d'azotate de cuivre et de zinc.

Lorsque la concentration est faible, la différence de potentiel au contact décroît quand la concentration de l'électrolyte augmente.

Dans les limites de concentration atteintes, j'ai observé un minimum de la différence de potentiel au contact pour les sulfates de cuivre, de zinc et pour l'azotate de cuivre, mais je n'en ai pas observé pour les sels de potassium. Enfin pour ces derniers la différence de potentiel est en général plus grande que pour les sels de métaux lourds.

III. Les résultats que j'ai obtenus, par l'étude de la

force électromotrice de filtration des solutions s'écoulant à travers un tube de verre, peuvent pour la plupart être prévus par les règles qualitatives qu'a énoncées M. Perrin à la suite de son étude de l'osmose électrique.

Mes résultats numériques sont plus grands que ceux auxquels conduit la théorie quantitative de M. Haber, sur la différence de potentiel au contact verre-électrolyte.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 mai 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 mai 1913.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Les cétènes.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 mai 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer

Paris, le 10 mai 1913.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

52272 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

Quai des Grands-Augustins, 55.
